CRIQ

Le Centre de recherche industrielle du Québec est une société d'État dont la mission est de soutenir et stimuler le développement technologique des entreprises manufacturières du Québec.

Le CRIQ travaille donc en étroite collaboration avec les industriels pour les aider à réaliser leurs objectifs en leur offrant des services sur mesure:

- l'information,
- le développement de produits et de procédés de fabrication,
- l'assistance technique,
- l'aide au transfert de technologie.

Le personnel compétent et expérimenté du CRIQ de même que ses laboratoires et ateliers bien équipés tant à Québec qu'à Montréal sont à la disposition de tout industriel soucieux d'innover.

CRIQ
CENTRE DE RECHERCHE
INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

333, rue Franquet
Case postale 9038
Sainte-Foy (Québec) Canada G1V 4C7
(418) 659-1550, telex: 051-31569
Telecopieur: (418) 652-2251

8475, rue Christophe-Colomb
B.P. 2000, Succursale Youville
Montréal (Québec) Canada H2P 2X1
(514) 383-1550, telex: 05-827887
Telecopieur: (514) 383-3250

CONTRACT REPORT NUMBER 69045-01-SQ

CONTRACTOR: CENTRE DE RECHERCHE
INDUSTRIELLE DU QUEBEC

REQUISITION NUMBER: 23440-6-9045

RAPPORT FINAL
PRODUCTION D'HYDROCARBURES SUR DES CATALYSEURS A BASE DE MAGNÉTITE NICKELIFÈRE SUIVANT LA SYNTHÈSE FISCHER-TROPSCH

Dossier CRIQ no 534-60122

Rapport technique no MAT-88-029

MARS 1988

FC 6445

DOSSIER MAS: No 03-SQ.23440-609045

CLIENT: Ministère de l'Énergie, des Mines et Ressources Canada
a/s Monsieur Gilles Jean
555, Booth Street
Ottawa (Ontario)
K1A 0E4
Tél.: (613) 996-4570

RESPONSABLE DE PROJET:

KEE LEEN
Groupe Chimie

C.G.:

118 pp

Sainte-Foy, le 11 mars 1988 D.S.:

MICROMEDIA

CRIQ
CENTRE DE RECHERCHE
INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

AVANT-PROPOS

Ce projet conduit sous les auspices du Centre canadien de la technologie des minéraux et de l'énergie (CANMET) a été réalisé avec la participation active des personnes suivantes:

MM. J.R. Chang, Ph.D.:
P. Désilets, ing., M.Sc.A;
P. Locas, DEC;
C. Caron, DEC.

Le Dr. Gilles Jean s'est impliqué dans ce projet en tant que délégué scientifique de CANMET.

CRIQ

TABLE DES MATIÈRES

1.0 INTRODUCTION 1

2.0 COMPOSITION CHIMIQUE DES RÉSIDUS D'AMIANTE 5
- 2.1 Détermination minéralogique et calcination des résidus d'amiante 6
- 2.2 Mode d'obtention des catalyseurs désignés comme le CL-13 10
- 2.3 Procédures de préparation de la magnétite nickelifère 11
- 2.4 Procédures pour la préparation du CL-13 .. 12
- 2.5 Caractérisation des catalyseurs 14
  - 2.5.1 Diffraction-X 14
  - 2.5.2 Analyses élémentaires 19
  - 2.5.3 Mesures de densité apparente 21
  - 2.5.4 Microscopie électronique à balayage 22
  - 2.5.5 Mesures de la surface BET 23
  - 2.5.6 Thermo-analyses du concentré magnétique "purifié" 28

3.0 SYSTÈME RÉACTIONNEL 31

4.0 RÉSULTATS ET DISCUSSION 37
- 4.1 Discussion des résultats 37
  - 4.1.1 Préactivation des catalyseurs 37
  - 4.1.2 Essai no 1 38
  - 4.1.3 Essai no 2 39
  - 4.1.4 Essai no 3: Effet de la vitesse spatiale et le rapport H_2:CO 40
  - 4.1.5 Essais nos 4 et 5: Effet de la température 53
  - 4.1.6 Tests nos 6 et 7 63
  - 4.1.7 Essai no 8: Catalyseur CL-13MC à base de magnétite de commerce ... 78
  - 4.1.8 Essai no 9: Effet d'oxydation du catalyseur à hautes températures .. 83
  - 4.1.9 Détermination minéralogique par diffraction des rayons-X 88
  - 4.1.10 Susceptibilité à la formation de dépôt de carbone 91

TABLE DES MATIÈRES (suite)

5.0 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS 93
- 5.1 Bref rapport de travaux effectués et conclusions 93
- 5.2 Caractérisation des résidus des mines d'amiante et préparation du CL-13 93
- 5.3 Préactivation du catalyseur 97
- 5.4 Essais des catalyseurs 99
  - 5.4.1 Effet de tempérarure 100
  - 5.4.2 Effet du rapport H_2/CO 102
  - 5.4.3 Effet de la vitesse spatiale volumique horaire 103
  - 5.4.4 Étude comparative des propriétés catalytiques du CL-13 et CL-13MC .. 104
  - 5.4.5 Effet de préoxydation 106
- 5.5 Comparaison des résultats 107
- 5.6 Recommandations 110

6.0 BIBLIOGRAPHIE 112

1.0 INTRODUCTION

Silicate naturel hydraté de magnésium à contexture fibreuse couramment employé comme matériau ignifuge de choix, la chrysotile qui constitue la forme majoritaire de l'amiante québécois possède certaines caractéristiques physico-chimiques qui pourraient la rendre fort intéressante en catalyse surtout lorsqu'elle est appliquée avec ou sans modification chimique à certaines réactions favorisées par la présence des fonctions catalytiques basiques. A l'état naturel, la chrysolite est intimement associée à certaines impuretés dont les principales sont la brucite et la magnétite.

Synthétisées pour la première fois à basses températures et pressions par voie de cristallisation hydrothermique au cours des années 70, les fibres ou les écailles de l'amiante chrysotile dans lesquelles le magnésium est substitué partiellement par certains métaux de transition ont fait l'objet de tests d'évaluation comme catalyseurs de craquage, d'hydrogénation, etc. (1-5). Dans le passé, les fibres d'amiante ont été utilisées presque uniquement comme support de métaux de transition. Plus récemment, des chrysozéolites de type ZSM-5 fabriquées à partir des fibres courtes de chrysotile ont été appliquées à la conversion du méthanol en essence synthétique à haut indice d'octane et en oléfines légères (6, 7) et au vapocraquage des alcanes légers en oléfines avec une efficacité accrue par rapport au procédé employé actuellement dans l'industrie (8). Mais c'est à la magnétite, plus spécifiquement la magnétite nickelifère en tant que catalyseur que nous avons porté notre attention dans le présent travail, ayant bien entendu fort bien constaté l'absence totale d'information technique dans la littérature quant à ses applications à diverses transformations catalytiques.

Formant au fil des années des collines arides à alcalinité élevée qui donne au paysage un aspect lunaire, les rejets résultant du traitement du minérai des mines d'amiante des Cantons de l'Est du Québec pour l'obtention de fibres de qualité commerciale renferment essentiellement plus de 80% de serpentine, près de 6% de fer et 0,2% de nickel. Finement broyés, ils pourraient alimenter, possiblement à bon compte, une usine bénéficiaire pour la production d'un concentré magnétique dont la majeure partie serait constituée de magnétite nickelifère.

Au cours des années 70, les chercheurs du CRIQ ont mis au point deux procédés de fabrication de magnésie basés sur la neutralisation des résidus des mines d'amiante avec des acides usés (9). Il est à noter que les résidus d'amiante tels que disponibles sont non seulement déterrées mais déjà broyés à un degré intéressant, ce qui leur confère un avantage économique quant à leur exploitation comme source importante de magnésium et peut être de magnétite.

Brièvement, ces procédés comportent entre autres choses une étape de neutralisation/lixiviation des résidus d'amiante préalablement calcinés en milieu oxydant à 600-650°C par des acides usés et, suivant laquelle, un sous-produit qu'est un concentré magnétique se présentant sous forme de fines particules grisâtres/noirâtres est libéré presque totalement de la matrice de la serpentine, constituant principal des résidus d'amiante québécois. Ce concentré magnétique peut alors être séparé magnétiquement comme un sous-produit titrant environ 63% de fer et 0,9% de nickel, ce qui le rendrait potentiellement commercialisable suivant une étape de boulettage.

Outre sa valeur commerciale potentielle comme feedstock pour les fonderies et autres industries, la magnétite nickelifère pourrait être valorisée dans le domaine de la catalyse hétérogène au niveau de certaines réactions d'importance industrielle, telles que la réaction dite par déplacement ou réaction d'eau à gaz ("Shift Reaction") (10), les synthèses suivantes: FischerTropsch (11) et Kolbel-Engelhardt (12) et la synthèse de l'ammoniac par le procédé vénérable de Haber. Signalons que la présence du nickel agissant comme promoteur dans des catalyseurs au fer favorise la dissociation du monoxyde de carbone (13).

Compte tenu des prévisions selon lesquelles la consommation du carburant diesel au Canada continuera à s'accroître durant les années 90 alors que les réserves en bruts paraffiniques (source conventionnelle du diesel) continueront à diminuer, il est donc devenu nécessaire de rechercher des moyens alternatifs pour produire du diesel de bonne qualité et/ou des composés organiques clés qui seraient capables d'augmenter sensiblement le nombre de cétane des distillats moyens dérivés des sables bitumineux. C'est donc dans ce contexte que nous avons réalisé les présents travaux comme objectif d'une étude de faisabilité technique en laboratoire sur la conversion de gaz de synthèse en carburant diesel à l'aide d'un catalyseur à base de magnétite nickelifère provenant des rejets des mines d'amiante.

Le présent rapport résume les travaux réalisés dans le cadre de cette étude, fait état des résultats obtenus et donne les interprétations et les conclusions qui s'imposent. Le chapitre qui suit donne un aperçu de la composition chimique des résidus d'amiante de différentes provenances dans les Cantons de l'Est du Québec, de leur comportement au niveau des transformations de phases cristallines sous l'effet de la chaleur, de l'effet de précalcination à hautes températures sur le taux de lixiviation de la magnésie libre ainsi que de la préparation des catalyseurs et de leurs caractérisations physico-chimiques. Nous avons désigné comme CL-13 tous les catalyseurs préparés à partir de la magnétite nickelifère. Une description du système réactionnel qui a servi à la réalisation des essais est donné dans le chapitre III. Le chapitre IV consigne une description de tous les essais effectués, les résultats obtenus ainsi que leurs interprétations. Enfin, au chapitre V, nous avons essayé de tirer les conclusions qui s'imposent.

Nous avons jugé bon dans ce rapport de ne pas inclure une description détaillée de la synthèse Fischer-Tropsch car il existe un nombre impressionnant de publications sur le sujet auxquelles on peut se référer (14-18).

2.0 COMPOSITION CHIMIQUE DES RÉSIDUS D'AMIANTE

Les résidus d'amiante sont constitués principalement de serpentine, laquelle est un silicate hydroxylé de magnésium, $Mg_3SiO_5(OH)_4$. Elle se divise en deux classes: antigorite et chrysotile. La chrysotile se développe souvent en lamelle et forme les fibres d'amiante. Par contre, l'antigorite constituant la majeure partie de la serpentine est nonfibreuse. Malgré la "contamination" par le fer, les compositions chimiques des résidus d'amiante de différentes provenances présentées au Tableau I sont très proches de la serpentine typique (19)

TABLEAU I
Composition chimique des résidus d'amiante du Québec
(% poids)

SOURCE (1)	MgO	SiO_2	Fe	Ni	Cr	CaO	Al_2O_3	H_2O	MgO*
Asbestos Corporation	39,8	39,2	5,1	0,30	0,29	0,3	0,94	13,0	2,4
King Beaver									
Bell Asbestos Mines	39,1	38,1	5,2	0,23	0,09	0,43	1,28	12,2	3,6
Carey Canadian Mines									
1. Rejets	40,7	36,5	5,5	0,29	0,43	0,15	0,40	13,7	2,9
2. 7TF-48 mailles	41,4	35,0	4,7	0,30	0,45	0,13	0,52	13,9	5,0
Canadian Johns-Manville	38,1	39,2	6,1	0,23	0,34	0,35	0,81	12,0	2,5
Lake Asbestos of Quebec									
1. Black Lake	41,2	38,1	5	0,24	0,10	0,38	0,64	11,9	3,4
2. National	41,5	37,3	4,6	0,23	0,27	0,36	0,73	13,0	2,7
Serpentine théorique**	40,0	39,8	6					11,9	

* MgO soluble dans l'acide acétique-éthanol
** en supposant $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, contaminé par 8,3% Fe_3O_4 ou 6% Fe

Comme on peut le constater, la teneur pondérable moyenne en fer dans les résidus d'amiante de Québec est de 5,17%.

2.1 Détermination minéralogique et calcination des résidus d'amiante

Nous avons fait appel à la diffraction des rayons-X pour déterminer les différents minéraux constituant la fraction rocheuse des résidus d'amiante provenant de la National Mines et Lake Asbestos du Québec et pour étudier la transformation des phases cristallines lorsqu'elle est chauffée jusqu'à 650°C. Les diffractogrammes obtenus sont présentés aux figures 1 et 2.

L'examen de ces deux diffractogrammes nous a permis de dégager les points suivants:

. Les résidus d'amiante provenant de la National Mines sont constitués de:

- antigorite: $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
- chrysotile: $6MgO.4SiO_2.3H_2O$;
- brucite: $MgO.H_2O$
- magnétite: Fe_3O_4;
- quartz: SiO_2;

Les teneurs de ces constituants minéralogiques varient selon l'origine géographique.

- Lorsqu'ils sont chauffés jusqu'à 650°C, un changement minéralogique se produit. Comme nous pouvons le constater à la figure 2, le diffractogramme ne montre que des raies principales correspondant à la serpentine et à la forstérite (Mg_2SiO_4). Nous y notons également l'apparition des raies de l'hématite (Fe_2O_3), produit résultant de l'oxydation de la magnétite durant la calcination et dont les raies sont aussi en

évidence. De plus, nous remarquons une nette baisse dans l'intensité de la raie correspondant à la brucite, cette baisse étant accompagnée par l'apparition des pics de la périclase qui est un produit de la déshydroxylation de la brucite à des températures aussi basses que 400°C.

Selon les résultats des études antérieures menées au CRIQ (20) sur l'effet de la calcination sur le taux de formation de la magnésie libre qui est défini comme étant la magnésie pouvant être lixiviée par un acide organique faible en l'occurence l'acide acétique dilué, la gamme de températures optimales pour maximiser la lixiviation de la magnésie libre serait de 600°C à 650°C à condition que la calcination soit effectuée rapidement. De façon générale, l'emploi des résidus pour produire des sels magnésiens par lixiviation en milieu acide fort dépend du type de serpentine existant dans de tels résidus. Si la sorte fibreuse, soit la chrysotile, est majoritaire la calcination est facultative étant donné que les acides forts décomposent facilement celle-ci (21). Par contre, si la sorte rocheuse, c'est-à-dire l'antigorite domine, la calcination est nécessaire afin de produire la serpentine anhydride ($Mg_3Si_2O_7$) qui est plus facile à décomposer par les acides forts. Il est donc permis de penser qu'une telle calcination favoriserait elle aussi la libération de la magnétite nickelifère, laquelle serait en partie convertie en hématite lorsque le temps de calcination est indûment prolongé. Donc, la libération de la magnétite par la calcination couplée à une étape de lixiviation en milieu acide conduirait davantage à un meilleur taux de séparation de la magnétite par rapport à celui de la matrice des résidus obtenus pour des résidus non-calcinés.

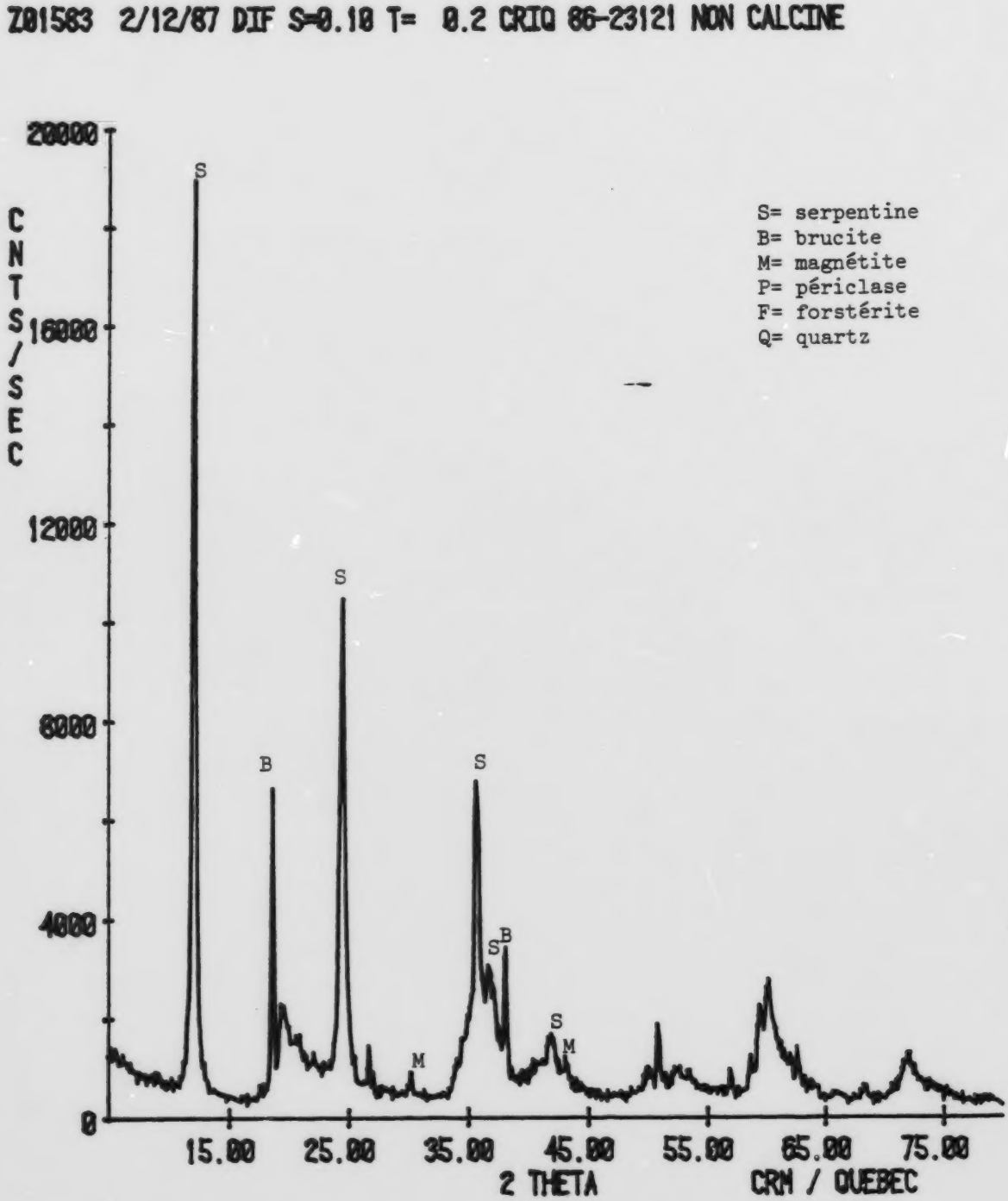


FIGURE 1: Fraction rocheuse du résidu d'amiante de la National, Mine, Lake Asbestos du Québec

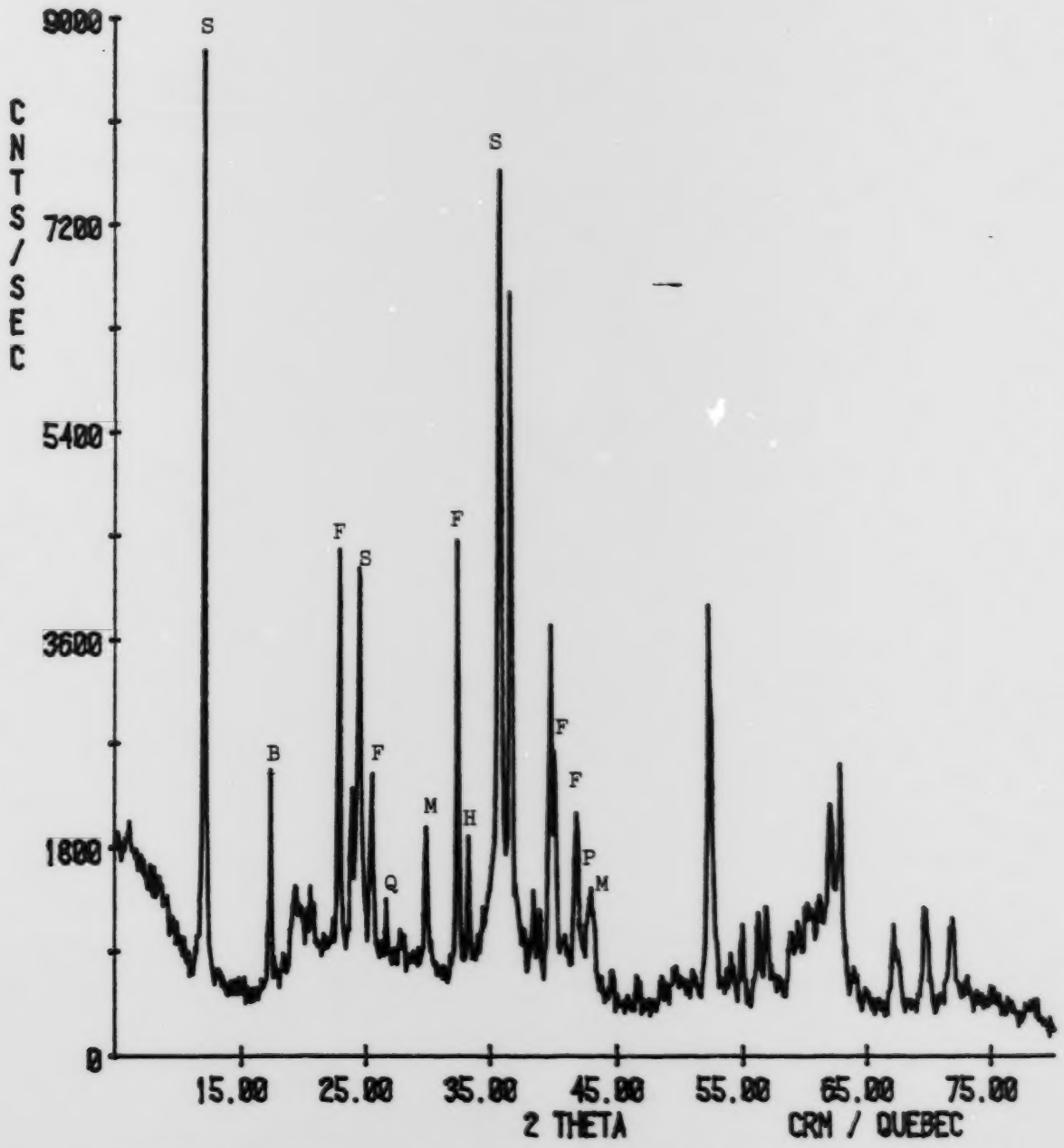


FIGURE 2: Fraction rocheuse du résidu d'amiante calciné à 650°C

2.2 Mode d'obtention des catalyseurs désignés comme le CL-13

La préparation des catalyseurs caractérisés et testés dans le cadre de ce projet comporte deux étapes principales, à savoir:

- lixiviation du résidu d'amiante finement broyé en milieu acide afin d'en extraire le magnésium sous forme d'un sel soluble d'une part et de libérer les fines particules de magnétite nickelifère de la matrice de la serpentine, d'autre part. L'acide qui attaque préférentiellement la magnésie du résidu d'amiante a aussi pour effet de libérer la magnétite de la serpentine, permettant ainsi la récupération d'un concentré magnétique titrant à environ 50% de fer, 1% de chrome et 0,8% de nickel. La séparation de ces particules est effectuée magnétiquement.

- précipitation à chaud, par l'hydroxyde d'ammonium, des hydroxydes de chrome et d'aluminium sur le concentré magnétique suivant laquelle le produit lavé et séché est imprégné d'éthoxyde de silicium et de carbonate de potassium.

L'étape suivante est la calcination du produit à 450°C pendant trois heures en milieu oxydant. Comme on verra plus tard, des températures élevées de calcination, e.g. 900°C, ont pour effet de convertir la magnétite en hématite. Suite à la calcination, le catalyseur est transformé en pastilles cylindriques au moyen d'un pastilleur sans l'apport d'un liant.

2.3 Procédures de préparation de la magnétite nickelifère

1) Sous agitation, introduire en petites portions 1000 g de résidus d'amiante préalablement broyés (moins de 75 mailles) à une solution d'acide sulfurique (410 g H_2SO_4 / 3500 mL H_2O) dont la température a été préalablement portée à environ 95°C.

2) Continuer la lixiviation pour une durée d'au moins 30 minutes et mesurer le pH (1,5-3,0).

3) Maintenant toujours la même température et une agitation vigoureuse du mélange, ajouter en portions de 100 g et à toutes les dix minutes, 1000 g de résidus d'amiante.

4) Après l'ajout de 15 mL de peroxyde d'hydrogène, continuer la lixiviation à la même température pendant au moins une heure.

5) Ajouter 2 à 3 litres d'eau déminéralisée à la barbotine et mesurer le pH qui devrait être entre 6,5 et 7,5.

6) A l'aide d'un aimant puissant, séparer la magnétite ainsi libérée.

7) Introduire le concentré magnétique dans un bécher contenant 1000 mL d'acide sulfurique (10% v/v) et chauffer à 95°C pendant au moins une heure sous forte agitation.

8) Après décantation, filtration et lavage à l'eau jusqu'à ce que le filtrat donne une réaction négative au chlorure de baryum, sécher le concentré magnétique à 110°C pendant 2 heures.

Rendement: au moins 70 g de concentré magnétique.

2.4 Procédures pour la préparation du CL-13

Le catalyseur désigné comme CL-13 est constitué d'un concentré magnétique séparé des résidus d'amiante, des oxydes d'aluminium et de chrome, de la silice, de la magnésie et du carbonate de potassium. Par la méthode décrite ci-haut de séparation de la magnétite nickelifère des résidus d'amiante, il n'est pas possible de l'obtenir dans un état pur en raison du fait qu'il est difficile d'enlever complètement la matrice qu'est la serpentine avec laquelle elle est fortement liée. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle les résultats d'analyses élémentaires du concentré magnétique indiquent l'omniprésence du magnésium et du silicium. Par contre, l'emploi d'un acide minéral concentré parviendra à enlever ces derniers. Il est extrêmement difficile de dissoudre complètement la magnétite nickelifère dans l'acide chlorhydrique concentré à des températures voisines de 90°C.

La composition chimique du CL-13 peut être exprimée en terme pondéral par la formule suivante:

100 Fe_3O_4: 1,5-2,5 Cr_2O_3: 6-8Al_2O_3: 5-8SiO_2: 4-6MgO:0,5-1,5K_2CO_3: n NiO

1) A 500 mL d'une solution aqueuse de 44,14 g de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ et 3,85 g de $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, ajouter 100 g de concentré magnétique et maintenir une agitation vigoureuse du mélange;

2) Après avoir porté la température à environ 90°C, ajouter 500 mL d'une solution ammoniacale (130 mL NH_4OH conc. plus 370 mL H_2O) pour précipiter les hydroxydes d'aluminium et de chrome;

3) Laisser reposer et refroidir jusqu'à la température ambiante;

4) Filtrer et laver copieusement avec de l'eau chaude jusqu'à ce que le filtrat donne une réaction négative avec le sulfate de fer et l'acide sulfurique concentré;

5) Ajouter 17,4 g de tétraéthoxy orthosilicate au produit et laisser ce dernier dans une étuve à 200°C pendant 5 heures;

6) Imprégner le produit avec une solution aqueuse de 1,2% p/v de carbonate de potassium;

7) Sécher dans une étuve à 100°C pendant 2 heures et calciner à 450°C pendant 2 heures.

2.5 Caractérisation des catalyseurs

On a fait appel à plusieurs techniques d'analyses pour caractériser les catalyseurs ainsi que les matières de départ employées dans leurs préparations. Elles sont:

- diffraction des rayons-x pour détermination minéralogique;
- analyseur de surface pour mesure de la surface BET:
- absorption atomique et spectroscopie d'émission atomique au plasma pour les analyses élémentaires;
- empaquetage des échantillons dans un volume donné pour déterminer leurs densités apparentes;
- microscopie électronique à balayage pour déterminer la granulométrie et examen morphologique;
- analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle pour déterminer la fraction de la magnétite dans les échantillons.

2.5.1 Diffraction-X

Nous présentons respectivement aux figures 3, 4, 5 et 6 les diffractogrammes des échantillons suivants:

- figure 3: concentré magnétique constitué en majeure partie par la magnétite nickelifère;
- figure 4: magnétite de commerce fournie par la Pottery Supply House;
- figure 5: catalyseur CL-13 préparé selon les procédures décrites dans ce chapitre;
- figure 6: catalyseur CL-13 calciné à 1000°C.

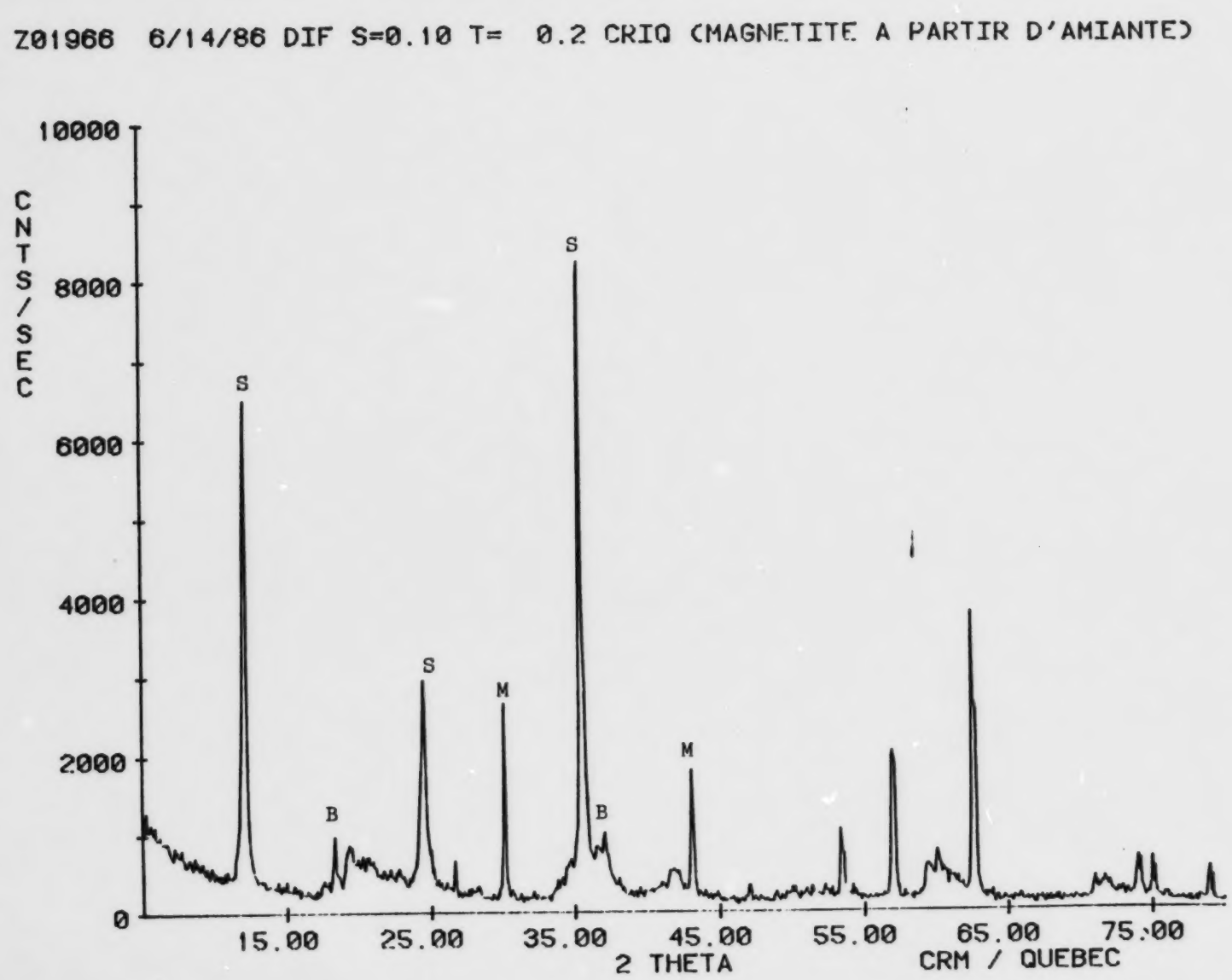


FIGURE 3: Concentré magnétique séparé du résidu d'amiante.

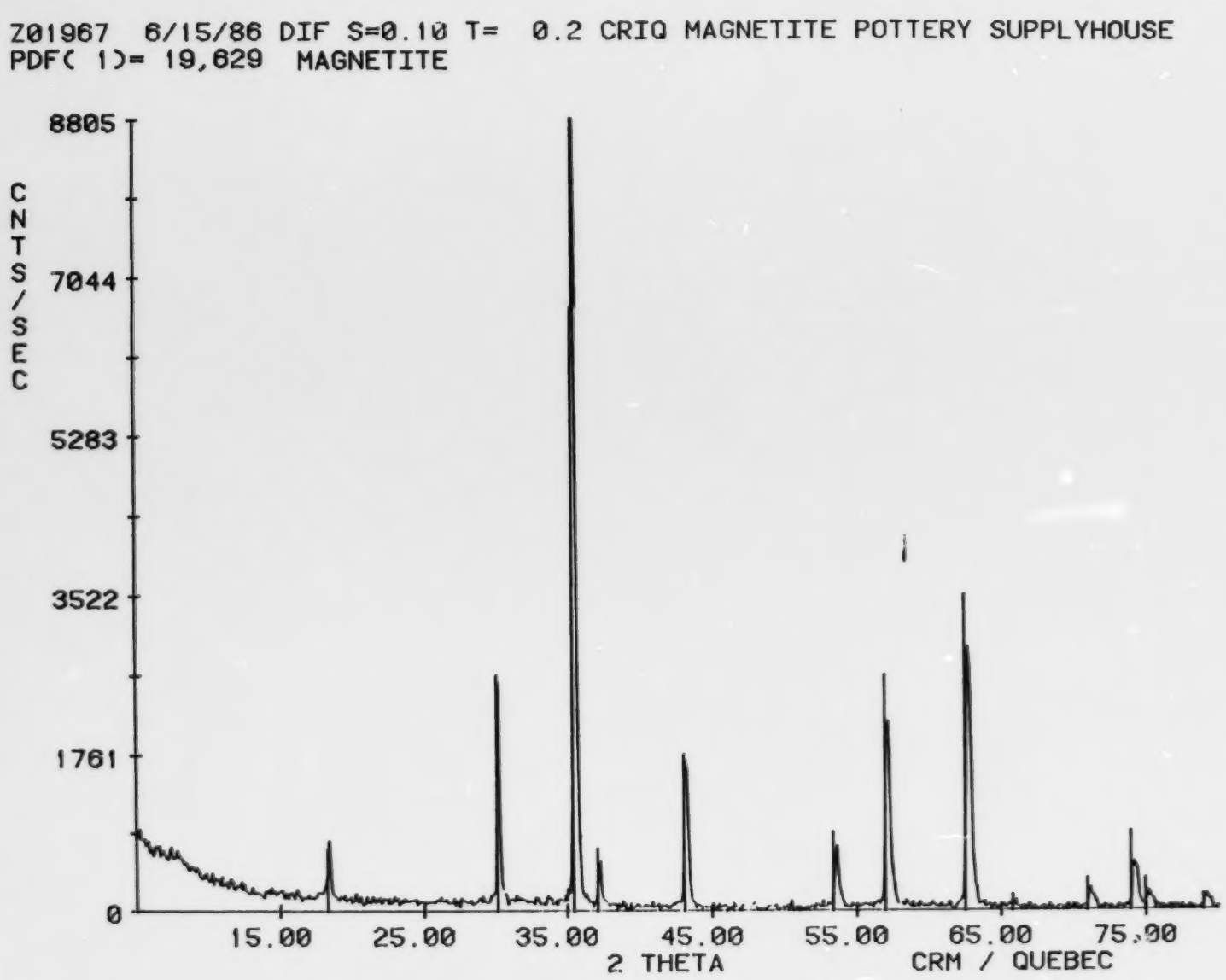


FIGURE 4: Magnétite commerciale (Pottery Supply House)

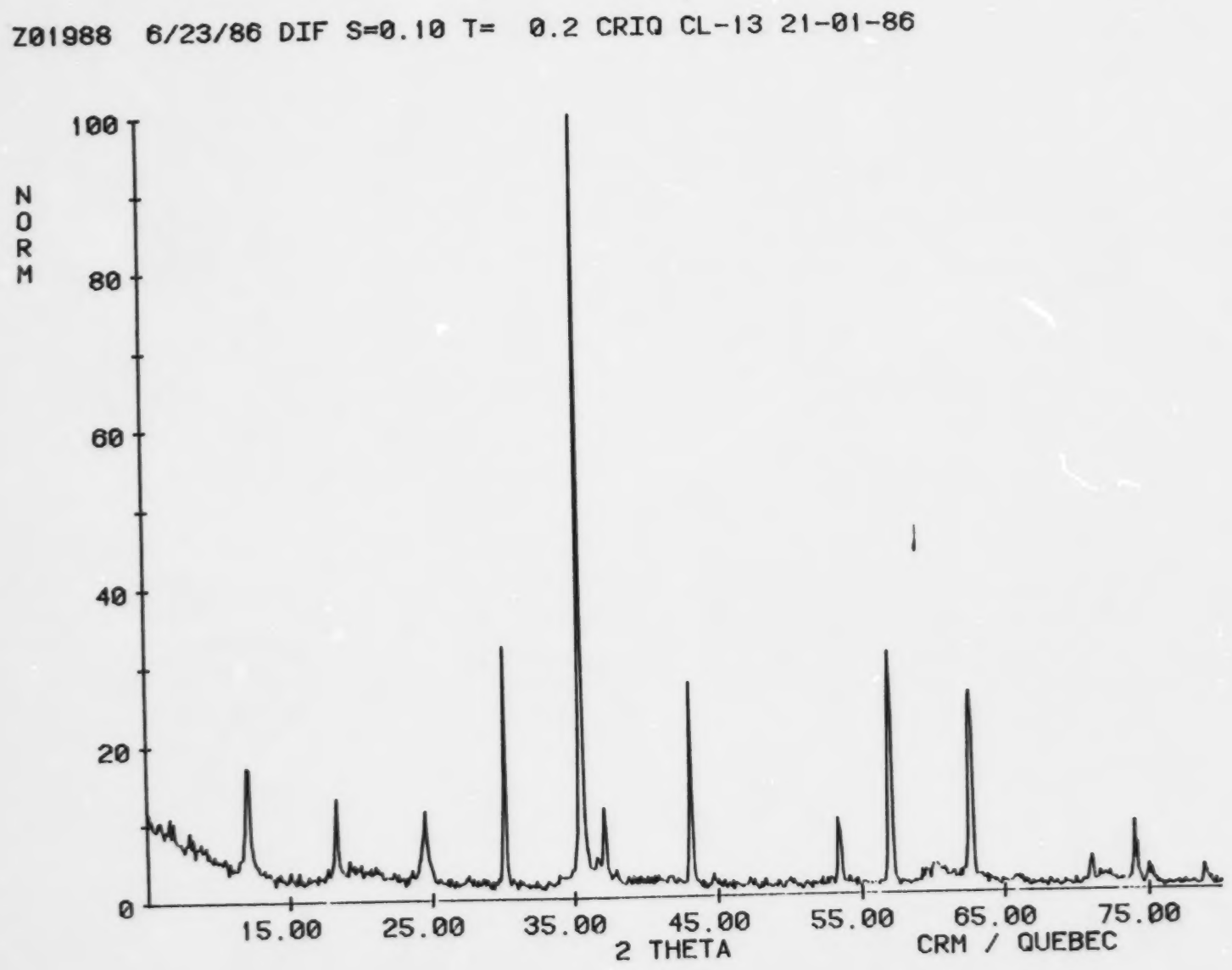


FIGURE 5: CL-13 tel que préparé

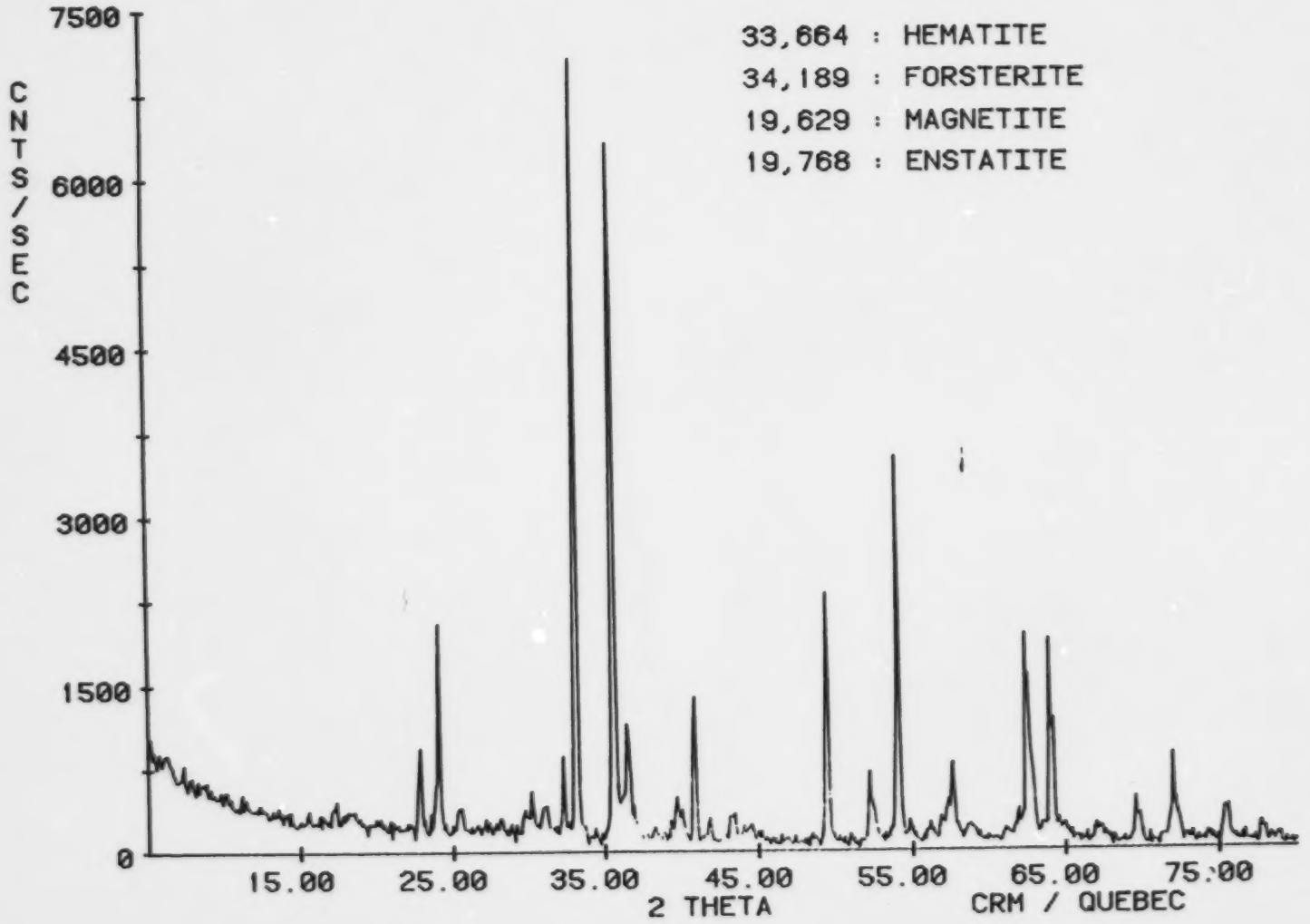


FIGURE 6: CL-13 calciné à 1000°C

En comparant les diffractogrammes présentés aux figures 2 et 4, nous pouvons noter que le diffractogramme du concentré magnétique dérivé des résidus d'amiante montre des raies additionnelles qui sont attribuables à la présence de la serpentine et de la brucite, lesquelles sont intimement associées à la magnétite nickelifère dans les résidus d'amiante. Même un traitement à l'acide dilué à des températures voisines de 90°C n'a pas semblé suffisant pour les déloger.

Le CL-13 a donné des pics correspondant à la magnétite nickelifère et à la serpentine respectivement comme le démontre la figure 5. Mais lorsqu'il est calciné à 1000°C, une transformation minéralogique se produit conduisant à la conversion de la magnétite en hématite et à la formation de l'enstatite et la forstérite. Il est donc important de ne pas calciner le CL-13 à de hautes températures pendant une période de temps indûment longue si nous voulons à tout prix éviter la transformation de la magnétite en hématite et fort probablement la formation de grosses cristallites qui ne sont pas recommendables pour la synthèse Fischer-Tropsch.

2.5.2 Analyses élémentaires

Sont consignés au Tableau II, les résultats d'analyses élémentaires des divers échantillons.

Il est à noter que le CL-13(A) a été préparé à partir du concentré magnétique A tandis qu'un différent lot de concentré magnétique à pureté plus élevée a été utilisé pour préparer le CL-13(O), ce qui explique donc leurs différentes compositions chimiques.

TABLEAU II

Compositions chimiques

ÉCHANTILLONS ÉLÉMENTS	RÉSIDUS D'AMIANTE	CONCENTRÉ MAGNETIQUE A (% poids)	MAGNÉTITE DE COMMERCE	CL-13(0)	CL-13(A)
SiO_2	37,30	21,89	2,08	14,71	23,04
Mg	23,88	11,12	0,03	5,63	9,05
H_2O	12,80	-	-	-	-
Fe	5,72	36,65	66,59	43,85	33,09
Ni	0,24	0,56	0,03	0,52	0,42
Cr	0,18	0,98	0,06	1,02	1,47
Al	0,29	0,21	0,08	2,51	3,25
Na	0,04	0,02	0,07	0,02	0,01
K	0,01	0,02	0,01	0,70	0,47

Ces résultats d'analyses élémentaires indiquent clairement qu'il est extrêmement difficile d'obtenir à partir des résidus d'amiante un concentré magnétique dont la teneur en fer rapprocherait celle de la magnétite de commerce par un simple traitement à l'acide minérale à des températures voisines du point d'ébullition d'eau. Donc, l'emploi d'un acide fort à températures modérées (moins que 100°C) serait tout indiqué.

2.5.3 Mesures de densité apparente

La procédure employée pour mesurer la densité apparente consiste à peser la quantité d'échantillon contenue dans un volume exact de 10 mL. Présentés au Tableau III, les résultats obtenus sont utiles pour déterminer approximativement la quantité de catalyseur à utiliser pour un volume donné de lit catalytique.

TABLEAU III

Densité apparente

ÉCHANTILLONS	DENSITÉ APPARENTE, g/ML
Magnétite de commerce	3,543
Concentré magnétique	2,045
CL-13*	1,095
CL-13MC**	1,216

* préparé à partir du concentré magnétique séparé des résidus d'amiante.
** préparé à partir de la magnétite de commerce fournie par la Pottery Supply House.

Ces résultats démontrent que le concentré magnétique séparé des résidus d'amiante renferme des produits légers autres que la magnétite, en l'occurence la serpentine, et que la densité apparente du CL-13 fabriqué à partir du concentré magnétique devrait, par conséquent, être inférieure à celle du CL-13MC fabriqué à partir de la magnétite de commerce.

2.5.4 Microscopie électronique à balayage

Le concentré magnétique à partir duquel le CL-13 est fabriqué a fait l'objet d'examens au microscope électronique à balayage pour l'étude de son aspect morphologique et la détermination de sa granulométrie. On présente aux Photos 1a) b) c) et d) les photomicrographes du concentré magnétique tel que préparé et du concentré magnétique traité davantage avec l'acide sulfurique pour diminuer la quantité de serpentine avec laquelle il est associé physiquement.

Nous pouvons noter à la Photo 1a) (800 X) que les particules n'ont pas de forme précise et que leurs tailles peuvent varier de moins d'un micron jusqu'à environ 100 microns. La présence de fibres d'amiante y est en évidence. Avec un grossissement de 5000X (voir Photo 1b), on remarque que la surface d'une grosse particule de magnétite est recouverte d'amiante sous forme de fil entassé dont le diamètre serait de l'ordre de moins de 0,1 micron. Soumis à un traitement acide à une température voisine de 90°C, le concentré magnétique "purifié" se distingue du concentré magnétique

"non-purifié" par le fait que sa photomicrographie prise avec un grossissement de 800X révèle l'absence de fibres d'amiante (voir Photo 1c). La Photo 1d) montre que les particules ne semblent pas avoir de forme définitive et indique l'absence de fibres d'amiante dans le concentré magnétique purifié.

2.5.5 Mesures de la surface BET

Des mesures de la surface BET ont été prises sur chacun des échantillons mentionnés et le Tableau IV indique les valeurs correspondantes obtenues.

TABLEAU IV

Surface BET

ÉCHANTILLONS	m^2/g
Concentré magnétique purifié	33,49
CL-13 (concentré magnétique)	60,90
CL-13 (magnétite de commerce)	31,37

La valeur beaucoup plus élevée de la surface BET du concentré magnétique non-purifié est attribuable à la présence des impuretés comme la serpentine, silice, etc.

(a) Concentré magnétique (800 X)

Photo 1: Photomicrographie du concentré magnétique séparé des résidus d'amiante.

(b) Concentré magnétique (5000 X)

Photo 1: Photomicrographie du concentré magnétique séparé des résidus d'amiante.

(c) Concentré magnétique traité à l'acide (800 X)

Photo 1: Photomicrographie du concentré magnétique séparé des résidus d'amiante.

(d) Concentré magnétique traité à l'acide (5000 X)

Photo 1: Photomicrographie du concentré magnétique séparé des résidus d'amiante.

2.5.6 Thermo-analyse du concentré magnétique "purifié"

Le concentré magnétique purifié par un traitement à l'acide sulfurique a été caractérisé par les techniques de mesures thermogravimétriques (TG), analyse thermique différentielle (ADT) et thermogravimétrie différentielle (TGD). On présente à la Figure 7 le thermogramme obtenu de l'ADT et au Tableau V les résultats numériques.

TABLEAU V

Résultats de thermo-analyse

RÉGIME DE TEMPÉRATURE °C	ADT		TGD		TG
	T,°C max.	Delta T °C	T,°C max.	Delta % poids / minute	perte de poids %
43 - 209	-	-	117	- 0,07	- 0,54
545 - 800	675	- 1,19	685	- 0,17	- 1,69
950	950	+10,77	950	+ 1,56	+ 2,48

Du Tableau V, on peut noter les fais suivants:

llv

- lorsque le concentré magnétique est chauffé de 43°C à 209°C, il accuse une perte de poids de 0,54%, qui serait attribuable à la présence de l'humidité dans l'échantillon;

- entre 545°C et 800°C (voir figure 7) l'échantillon accuse une perte de poids de 1,69%, qui serait attribuable à la décomposition de la serpentine. En effet, des études antérieures menées au CRIQ ont permis d'établir par ATD qu'une réaction endothermique se

produit à environ 675°C (Pic D) et correspond à la décomposition de la serpentine "tenace" en silice et magnésie, (produits de la déshydroxylation) qui se recombinent exothermiquement pour former la forstérite, Mg_2SiO_4. L'exotherme (Pic E) à forme aigue de cette réaction est très en évidence à environ 800°C. La décomposition de la serpentine est accompagnée par une perte de poids de 1,69%;

. lorsque l'air est introduit à 950°C, on note un gain de poids (2,48%) qui serait dû à l'oxydation de la magnétite en hématite. Théoriquement, lorsque la magnétite est oxydée en hématite le gain de poids est 3,46%. Donc, on peut calculer la teneur en magnétite dans l'échantillon du concentré magnétique en employant l'équation expérimentale suivante:

$$\% \text{ magnétite} = \frac{\text{gain de poids en \%}}{\text{gain de poids théorique en \%}} \times 100$$

Pour le présent cas,

$$\% \text{ magnétite} = (2,48/3,46) \times 100$$
$$= 71,7$$

Ce résultat semble démontrer qu'il est extrêmement difficile de purifier, par un traitement à l'acide dilué, un concentré magnétique séparé des résidus d'amiante pour qu'il soit constitué uniquement de magnétite. Par rapport à la magnétite pure, l'omniprésence de la serpentine en tant que phase cristalline secondaire dans le concentré magnétique joue-t-elle un rôle au niveau des propriétés catalytiquyes de la magnétite nickelifère via le phénomène d'interaction forte entre le métal (fer) et le support (serpentine) même si celui-ci ne constitue qu'environ 25% du poids du CL-13P.

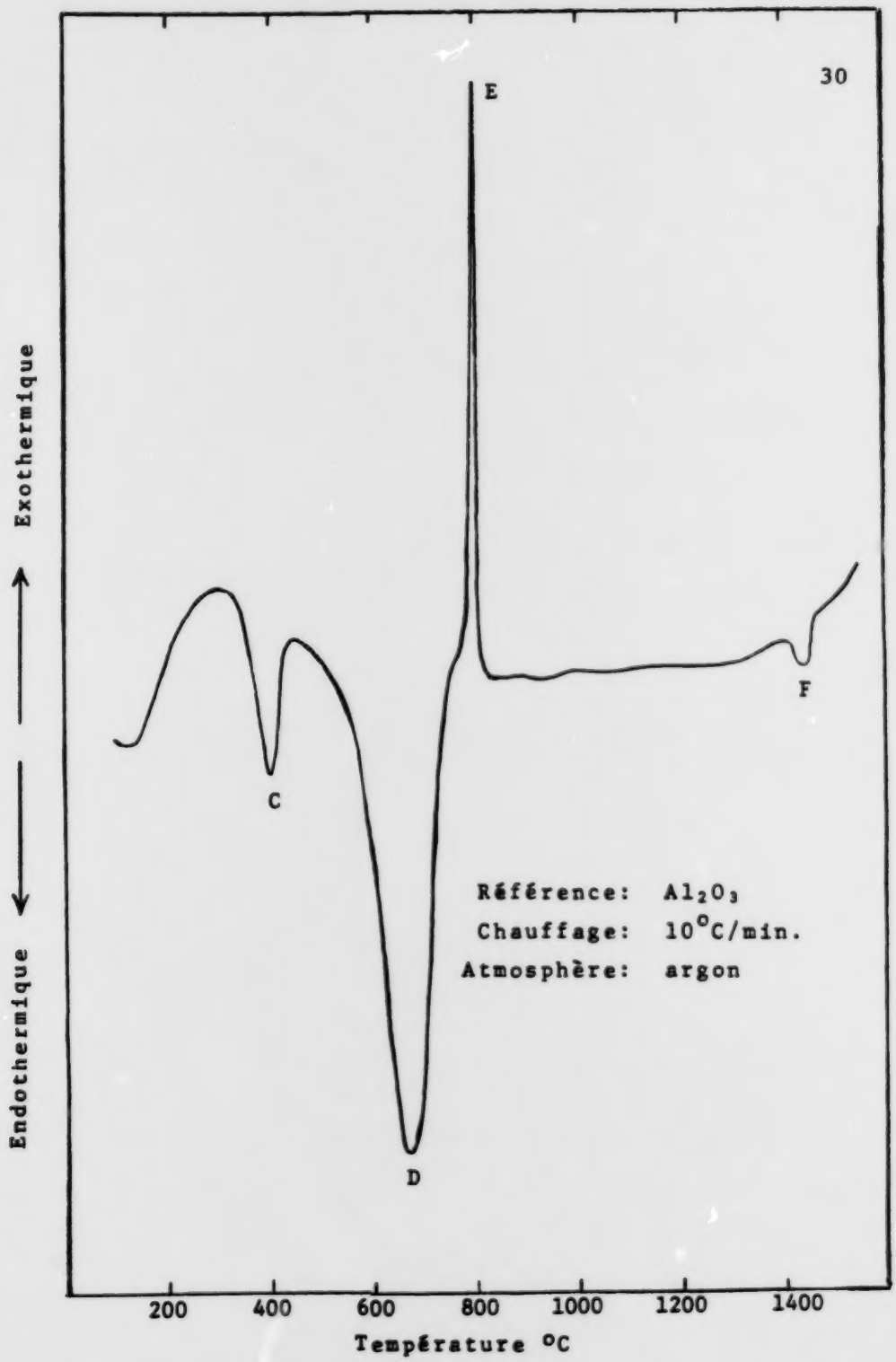


Figure 7: Analyse thermique différentielle de la fraction rocheuse riche en serpentine des résidus d'amiante de Mine Nationale Lake Asbestos of Québec.

CRIQ

3.0 SYSTÈME RÉACTIONNEL

Un système réactionnel dont le schéma et la photo sont montrés aux figures 8 et 9 respectivement et comportant entre autres choses deux réacteurs tubulaires à lit fixe en parallèle a été utilisé pour la réalisation des essais sur les catalyseurs. La pression maximale d'opération de ce système est d'environ 10,3 MPa. Alimenté par un gaz de synthèse dont le rapport H_2:CO peut être contrôlé au moyen des débitmètres de masse, chacun de ces deux réacteurs en acier inoxydable 316 mesurant 1,25 cm de diamètre interne, est revêtu d'une gaine en aluminium servant à maintenir des conditions isothermiques au sein du lit catalytique.

Les produits gazeux de C_1 à C_5, le CO_2 de la réaction FT ainsi que les gaz de charge non-convertis sont prélevés et analysés automatiquement à toutes les deux heures par chromatographie en phase gazeuse. Le chromatographe utilisé est un H.P. modèle 5790 A. Il est muni de quatre colonnes en acier inoxydable dont les diamètres internes mesurent tous 1/8 pouce et dont les caractéristiques sont:

. colonne de 5 pieds à phase stationnaire de 30% DC200 d'huile de silicone supportée sur du Chromosorb PAW 1B de 80/100 mailles;

. colonne de 24 pieds à phase stationnaire de 16% bis-2-méthoxyéthyl adipae supporté sur du Chromosorb PAW 1B de 80/100 mailles;

. colonne de 6 pieds de Porapak Q de 80/100 mailles;

. colonne de tamis moléculaire 13X de 40/50 mailles.

Le volume de gaz sortant du réacteur est mesuré sur toute la durée de l'essai au moyen d'un compteur de débit gazeux humide.

Au moyen de deux pièges qui sont maintenus respectivement à 80°C pour prévenir la solidification de cire et à la température de l'eau du robinet (10°C à 20°C dépendant de la saison), les produits condensables sont recueillis à toutes les 48 heures et quantifiés par gravimétrie. On fait appel à la chromatographie sur colonne capillaire pour déterminer la nature de la phase organique de C_4 à C_{13} selon sa teneur en PONA (Paraffines, Oléfines, Naphtènes, Aromatiques). Fondée uniquement sur les mesures du temps de rétention, l'identification des composés hydrocarbonnées se fait à l'aide d'un logiciel développé par HewlettPackard. Même s'il a été démontré que les résultats d'analyses PONA exécutées à l'aide de ce logiciel concordent bien avec ceux obtenus par la méthode à indicateur fluorescent d'ASTM, il s'est toutefois avéré nécessaire de les vérifier par G.C./FTIR dans les laboratoires de EMR.

La caractérisation de la phase organique a été également effectuée par distillation simulée (méthode chromatographique mise au point dans les laboratoires de contrôle de la qualité à la raffinerie d'Ultramar à St-Romuald). Les chromatogrammes obtenus sont comparés avec celui d'un carburant diesel et/ou standard préparé à partir des composés de paraffines linéaires. A partir du profil ou de la courbe de distillation, il est facile de calculer les fractions d'essence, de diesel et de "cire" que renferme l'échantillon. Dans le travail présenté ici, nous avons calculé les fractions d'essence et diesel selon deux façons:

- la première consiste à considérer la fraction dont le point d'ébullition maximal se situe entre 200°C et 205°C comme étant de l'essence; celle dont les points d'ébullition sont compris entre 205°C et 395°C est considérée comme du diesel; enfin, la fraction qui bout au-dessus de 395°C est considérée comme de la "cire";

- l'autre façon est plus directe dans ce sens qu'elle compare la courbe de distillation du carburant diesel de commerce avec celle de l'échantillon et permet donc de calculer le pourcentage d'essence et de diesel directement. Cette façon de procéder serait préférable à l'autre si la majorité d'hydrocarbures en C_9 à C_{13} dans l'échantillon étaient principalement des paraffines linéaires étant donné qu'ils sont présents dans le diesel de commerce même en quantité relativement peu élevée. Il se peut qu'ils soient en partie des composés aromatiques. A titre d'illustration, on présente au Tableau XVI des données typiques sur la distillation simulée des échantillons prélevés au cours de l'essai no 4.

La phase aqueuse qui pourrait renfermer des composés organiques oxygénés tels les alcools, les cétones et les acides gras, est analysée par chromatographie en phase gazeuse sur colonne de Carbowax. Des travaux d'analyses effectués par GC/FTIR sur des mélanges étalons de composés oxygénés (alcools, cétones, aldéhydes, éthers) n'ont pas donné des résultats satisfaisants surtout au niveau de la sensitivité du FTIR. Plus souvent qu'autrement, les échantillons soumis à l'analyse ne renfermaient qu'à peine 1% de produits oxygénés.

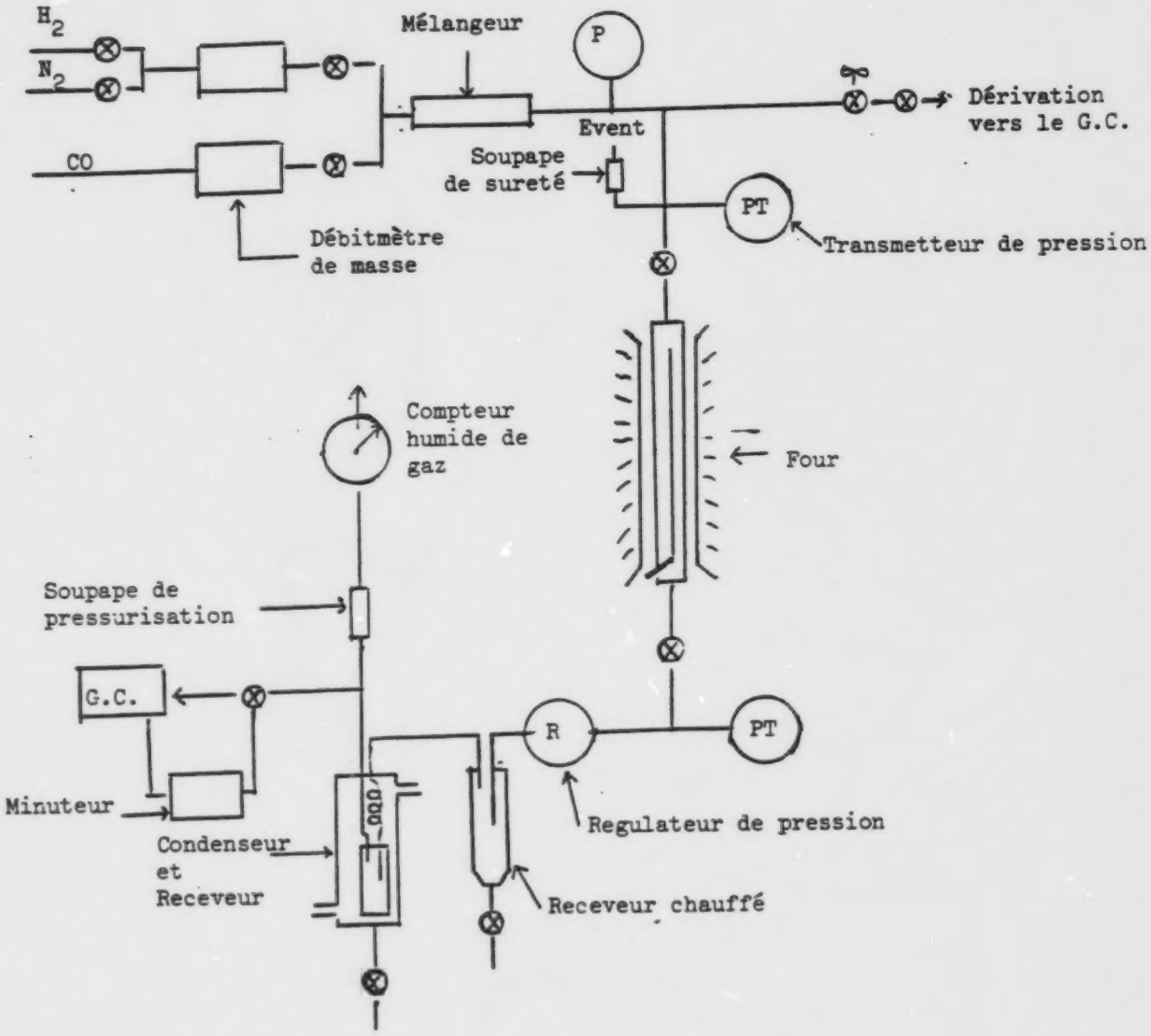


FIGURE 8: Schéma du système réactionnel pour la synthèse F-T.

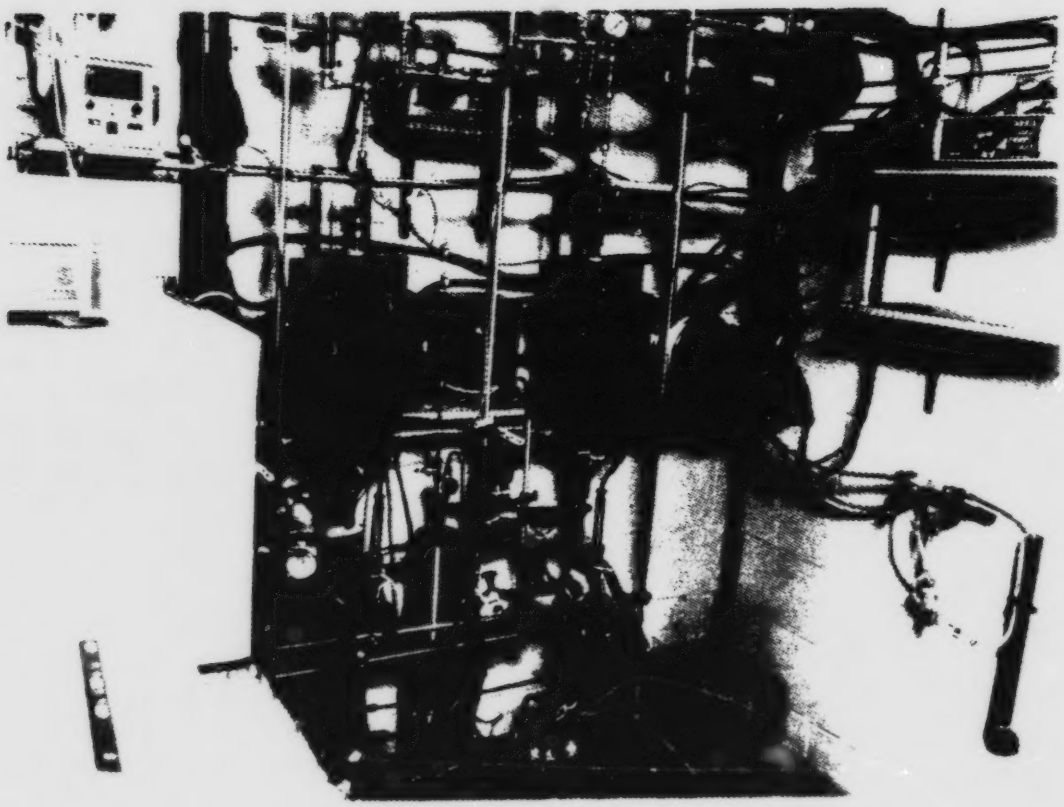


FIGURE 9: Système de laboratoire pour la conversion catalytique du gaz de synthèse en hydrocarbures liquides.

4.0 RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 Discussion des résultats

Dans le but d'éviter la confusion qui pourrait se produire si nous entamions la discussion des résultats de tous les essais simultanément, nous avons jugé bon de porter la discussion des résultats de chacun des tests séparément en ordre chronologique, tels qu'ils ont été réalisés. A la fin de ce chapitre, une synthèse des points saillants découlant de tous les essais sera faite.

4.1.1 Préactivation des catalyseurs

Essais nos 1 et 2:

Les conditions opératoires employées pour la préactivation du CL-13 pour les essais nos 1 et 2 sont données ci-après.

	ESSAI NO 1	ESSAI NO 2
Poids de catalyseur (g)	11,56	10,48
Volume du catalyseur (mL)	8,0	8,0
Gaz réducteur	H_2/CO 1:1	H_2/CO 1:1
Température (°C)	325	325
Pression (kPa)	101	101
Vitesse spatiale volumique (h^{-1})	600	600
Durée (h)	24 à 30	24 à 30

Les conditions de travail pour la réaction de synthèse sont:

Température (°C)	300	300
Pression (kPa)	1020	1020
H_2/CO	2,5:1	2:1
Vitesse spatiale volumique (h-1)	300	300
Durée (h)	96	120

Essais nos 3 à 8:

Pour les essais nos 3 à 8, les catalyseurs ont été prétraités sous les conditions décrites ci-dessous.

Poids de catalyseur (g)	8 à 12,5
Volume du catalyseur (mL)	8,0
Forme physique du catalyseur (mL)	cylindre solide 4 mm par 2 mm
Gaz réducteur	hydrogène pur
Pression (kPa)	101
Température (°C)	400
Vitesse spatiale volumique (h^{-1})	1000
Durée (h)	24 à 30

Les conditions de travail employées pour la synthèse de Fischer-Tropsch lors de ces essais sont données aux Tableaux VI à XI.

4.1.2 Essai no 1

48 heures après l'amorce de la réaction de synthèse, l'activité du catalyseur était presque négligeable. L'eau et le gaz carbonique ont été les produits majeurs. De très petites quantités d'hydrocarbures gazeux ont été décelées. La quantité relativement élevée d'eau recueillie au cours de la réaction est le produit de la réduction de la magnétite par l'hydrogène. La présence du gaz carbonique dans l'effluent issu du réacteur est indicative de la réaction de l'eau à gaz qui semble s'être déroulée avec aisance sur la magnétite nickelifère. Même après 96 heures, l'activité du catalyseur ne s'est pas beaucoup améliorée. Aucune goutte d'hydrocarbures liquides n'a été produite quoiqu'on considère qu'à 300°C, qui est une température suffisamment élevée pour la synthèse Fischer-Tropsch, les hydrocarbures liquides auraient dû être produits 96 heures après l'amorce de la réaction de synthèse.

L'explication que nous pouvons donner à ce manque d'activité catalytique est fondée sur la réduction inadéquate de la magnétite lors de l'étape de préactivation à 325°C dans un courant de gaz de synthèse pour une durée qui est considérée trop courte. Il semble donc que la température employée soit trop basse et que l'emploi de gaz de synthèse pour la préactivation de la magnétite soit à déconseiller.

4.1.3 Essai no 2

Les résultats obtenus au cours de cet essai ont été similaires à ceux obtenus dans l'essai no 1 durant les premières 48 heures suivant le début de la réaction de synthèse. La phase liquide était constituée uniquement par l'eau renfermant peut être des traces d'oxygénés. Nous avons donc arrêté la réaction et réactivé le catalyseur à 350°C pendant 24 heures dans un courant d'hydrogène pur dont la vitesse spatiale a été maintenue à 600 h^{-1}. A la suite de ce traitement, l'activité et la sélectivité du catalyseur se sont améliorées de sorte qu'après 48 heures, il y a eu production d'hydrocarbures liquides en quantités pesables. Le rapport pondéral H_2O/hydrocarbures liquides a été environ 10.

Nous concluons donc qu'il est nécessaire de préactiver le CL-13 par une réduction dans un courant fort d'hydrogène à des températures sensiblement plus élevées que 350°C sur une durée plus longue que 24 heures. L'effet de cette préactivation sous de telles conditions serait d'accroître appréciablement le niveau de réduction de la magnétite. Tout en maintenant la durée de préactivation de 24 à 30 heures, nous avons donc décidé d'employer pour tous les essais subséquents une température de réduction de 400°C dans un courant d'hydrogène pur dont la vitesse spatiale volumique était fixée à 1000 h^{-1} pour permettre l'enlèvement rapide de la vapeur d'eau dont la présence en grande quantité est dommageable à la réduction.

L'emploi des températures de préactivation supérieures à 400°C n'a pas été envisagé pour la simple raison qu'à hautes températures l'aire spécifique du catalyseur au fer fondu est fonction de la température de réduction (22, 23). A titre d'exemples, les aires spécifiques à 450°C, 500°C et 550°C sont 9,3 m^2, 6,4 m^2 et 3,5 m^2/g, respectivement. Durant la synthèse Fischer-Tropsch sur un catalyseur initialement réduit, certains changements chimiques se produisent au niveau même du catalyseur suivant l'oxydation et la carburisation. Anderson et al. et d'autres chercheurs (24, 25) ont étudié les changements physiques suivant l'azotation, la carburisation et la réoxydation d'un catalyseur au fer fondu. Ils ont soutenu que le catalyseur réoxydé serait beaucoup plus facile à réduire que le catalyseur de départ ou le catalyseur n'ayant été seulement réduit qu'en partie. Notons que l'oxydation du catalyseur a été effectuée en injectant de la vapeur d'eau dans le lit catalytique. Teichner et son équipe (26) ont par ailleurs utilisé l'oxygène pour oxyder le catalyseur au fer supporté sur un aérogel de silice. Ce mode d'oxydation du catalyseur a été employé dans la préactivation de notre catalyseur dans l'essai no 9.

4.1.4 Essai no 3: Effet de la vitesse spatiale et le rapport H_2:CO

Durant ce test en continu qui s'est échelonné sur une durée de 280 heures, deux paramètres opérationnels ont été variés:

1) la vitesse spatiale volumique horaire;
2) le rapport H_2:CO de la charge gazeuse.

Ces paramètres opérationnels avaient pour objectif d'étudier leurs effets sur l'activité et la sélectivité du catalyseur à une température de synthèse donnée, soit 300°C. Les résultats obtenus qui sont présentés au Tableau VI nous ont permis d'émettre les remarques pertinentes suivantes:

. malgré un taux élevé de conversion du CO, soit 93,68%, nous avons noté l'absence de produits liquides hydrocarburés 48 heures après le début des réactions sous conditions de synthèse telles que décrites au Tableau VI. Ceci peut être dû à une combinaison de deux causes: le rapport élevé de H_2:CO de la charge gazeuse, soit 3,32, et la haute activité du catalyseur à l'égard de la réaction dite par déplacement ou d'eau à gaz (REG-Réaction eau à gaz). Par cette réaction, le CO en présence de la vapeur d'eau est converti en CO_2 tandis que l'eau est désoxygénée en hydrogène. Il n'est donc pas surprenant que le taux de conversion d'hydrogène se soit avéré relativement bas, soit 44,98% étant donné qu'une partie d'hydrogène utilisée pour la synthèse Fischer-Tropsch est remplacée par l'hydrogène résultant de REG. Également, nous notons que la production d'hydrocarbures liquides ne semblent pas être favorisée par l'emploi d'un gaz de synthèse riche en hydrogène;

. en abaissant le rapport H_2:CO, nous observons une nette tendance vers:
  - une hausse dans le taux de conversion d'hydrogène;
  - la formation de produits liquides hydrocarburés;
  - une augmentation dans la sélectivité vis-à-vis des hydrocarbures totaux.

  Donc, nous pouvons en conclure que le fait d'augmenter le rapport H_2:CO de 1 à 3,32 a pour effet de réduire d'une part le rendement en hydrocarbures totaux, le taux de conversion d'hydrogène, la sélectivité vis-à-vis les hydrocarbures liquides et d'accroître d'autre part la sélectivité vis-à-vis de l'eau;

- la sélectivité vis-à-vis des hydrocarbures en C_5+ tend à s'accroître lorsque le rapport H_2:CO est porté de 2,19 à 0,98. Donc, il semble que pour atteindre une sélectivité maximale vis-à-vis des hydrocarbures liquides, l'emploi d'un rapport voisin de 1 est tout indiqué. Cette constatation nous mène à penser qu'un catalyseur à base de magnétite nickelifère serait bien applicable à un gaz de synthèse pauvre en hydrogène étant donné qu'il possède une bonne activité quant à la réaction d'eau à gaz;

- lorsque la vitesse spatiale volumique horaire est augmentée de 306 h^{-1} à 447 h^{-1}, les taux de conversion du CO et H_2 sont réduits comme on s'y attendait. De plus, on note une baisse non-négligeable dans la sélectivité vis-à-vis les hydrocarbures liquides et une hausse dans la sélectivité vis-à-vis les hydrocarbures gazeux, i.e. C_1 à C_4;

- l'analyse PONA des phases organiques liquides a donné des résultats qui montrent que, lorsque le rapport de H_2:CO est réduit, la teneur en paraffines tend à diminuer alors que l'inverse se produit chez les oléfines. Donc, pour favoriser la production d'oléfines, il est essentiel que le gaz de synthèse employé ne soit pas riche en hydrogène à moins que le catalyseur soit opéré à de hautes températures où le craquage est favorisé. La phase liquide organique dont la majeure partie est constituée de paraffines linéaires à 70-80% ne renferme que peu de naphtènes et de composés aromatiques dont les teneurs se sont maintenues à toutes

fins pratiques constantes sur toute la durée de l'essai, soit entre 6 et 7% et environ 3%, respectivement. Selon les résultats, il semble que les changements paramétriques apportés durant l'essai au niveau de la vitesse spatiale ainsi qu'au niveau du rappport H_2:CO n'aient que des effets négligeables sur la composition de la phase organique liquide quant à ses teneurs en naphtènes et aromatiques;

. si nous ignorons les résultats de distillation simulée de l'essai 3-13 en raison d'une perte accidentelle du produit liquide lors de la vidange du piège chauffé, nous pouvons noter au graphique présenté à la figure 10 que le rapport H_2:CO influe sur la courbe de distillation. Un rapport voisin de 1 (courbes 3-15 et 3-18) tend à favoriser la formation de produits aux poids moléculaires élevés et probablement à caractère oléfinique tandis que celui de 2,19 (courbe 3-11) semble promouvoir la formation de produits plus légers et saturés. De façon générale, il appert que la production de distillat dont les points d'ébullition se situent dans l'intervalle de distillation du carburant diesel soit nettement favorisée par l'emploi d'un gaz de synthèse ayant un rapport H_2:CO voisin de 1.

TABLEAU VI
Résultats du test no 3

RAPPORT GAZ DE SYNTHESE					
DATE	07-08-86	11-08-86	13-08-86	15-08-86	18-08-86
CATALYSEUR	CL-13-0	CL-13-0	CL-13-0	CL-13-0	CL-13-0
ESSAI #	3	3	3	3	3
# HEURES D'ESSAI	48	87	48	48	49
TEMPS D'ESSAI TOTAL	48	135	183	231	280
POIDS CATALYSEUR (g)	9.70	9.70	9.70	9.70	9.70
VOL. CATALYSEUR (ml)	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
GHSV (ml/h)/ml	289	322	380	447	306
PRESSION kPa	1497	1497	1497	1497	1497
T1 ('C)	301	300	301	301	300
RATIO (H2/CO)	3.32	2.19	1.40	0.98	0.98
CONVERSION H2 (Zwt)	44.98	52.79	63.61	72.56	83.04
CONVERSION CO (Zwt)	93.68	95.60	89.95	84.85	97.80
PRODUITS (Zwt)					
HC TOTAL / INPUT	24.58	24.96	20.33	18.73	21.77
HC (LIQ) / INPUT	0.30	0.98	1.77 *	4.24	6.34 **
HC (GAZ) / INPUT	24.58	23.98	18.57	14.49	15.42
EAU / INPUT	3.15	12.80	4.95	4.30	4.49
CO / INPUT	5.10	3.80	9.13	14.15	2.05
CO2 / INPUT	37.96	51.92	55.59	60.17	67.66
H2 / INPUT	10.62	6.43	3.34	1.81	1.12
BILAN MASSE (Zwt)	85.41 +	99.91	93.34	99.15	97.09
SELECTIVITE: (C1-C4)/C5+	ERR	24.48	10.48	3.42	2.43
P O N A (Zwt) ***					
P / HC (LIQ)	0.00	82.52	80.46	75.15	70.95
O / HC (LIQ)	0.00	6.34	9.07	16.18	19.60
N / HC (LIQ)	0.00	2.94	3.23	2.61	3.15
A / HC (LIQ)	0.00	8.19	7.24	6.06	6.30
C1/HC TOTAUX	41.02	37.88	32.34	24.28	21.39
C2/HC TOTAUX	19.46	18.28	16.91	12.73	10.97
C3/HC TOTAUX	19.77	19.56	20.12	18.22	17.75
C4/HC TOTAUX	12.17	12.51	13.85	14.37	13.49
C5+/HC TOTAUX	7.59	11.77	16.79	30.40	36.41

DISTILLATION SIMULEE
ASTM D2887

I OFF (C)					DIESEL
0	53	35	36	30	125
10	125	100	110	98	202
20	150	126	139	125	225
30	165	149	152	149	248
50	195	172	196	185	284
70	217	197	241	230	318
80	240	210	278	268	335
90	271	229	335	328	358
100	368	269	467	471	409

* Spilled from high temp. cooler
** Cooled down
*** Pona analysis up to C13 only
\+ Simpson rule for 15 analysis only

TABLEAU VII

Résultats du test no 4

RAPPORT GAZ DE SYNTHESE

DATE	28-Sep-86	30-Sep-86	02-Oct-86	04-Oct-86	06-Oct-86	08-Oct-86
CATALYSEUR	CL13 - 0	CL-13-0	CL-13-0	CL-13-0	CL-13-0	CL-13-0
ESSAI #	4	4	4	4	4	4
# HEURES D'ESSAI	39	48	48	48	48	48
TEMPS D'ESSAI TOTAL	39	87	135	183	231	279
POIDS CATALYSEUR (g)	10.03	10.03	10.03	10.03	10.03	10.03
VOL. CATALYSEUR (ml)	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
GHSV (ml/h)/ml	300	300	300	300	300	300
PRESSION kPa	1020	1020	1020	1020	1020	1020
T1 (°C)	275	275	275	275	275	275
RATIO (H2/CO)	0.99	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98
CONVERSION H2 (%wt)	50.51	46.63	43.91	45.76	48.03	51.33
CONVERSION CO (%wt)	48.32	42.48	44.04	46.50	51.48	56.87
CONVERSION TOTALE (%wt)						
PRODUITS (%wt)						
HC TOTAL / INPUT	8.78	9.04	9.78	10.45	11.22	13.26
HC (LIQ) / INPUT	0.37	1.67	2.07	2.35	2.50	3.33
HC (GAZ) / INPUT	8.41	7.37	7.71	8.10	8.79	9.93
EAU / INPUT	2.31	5.38	5.93	6.42	4.97	5.56
CO / INPUT	48.24	53.71	52.26	49.96	45.31	40.27
CO2 / INPUT	29.92	21.45	22.99	24.28	29.10	31.32
H2 / INPUT	3.29	3.53	3.71	3.59	3.44	3.22
BILAN MASSE (%wt)	88.54	93.11	94.67	94.69	94.11	93.63
SELECTIVITE: (C1-C4)/C5+	22.45	4.41	3.72	3.46	3.52	2.99
P O N A (%wt)						
P / HC (LIQ)	0.00	79.96	83.79	85.57	83.56	83.02
O / HC (LIQ)	0.00	8.98	7.87	6.48	8.91	9.32
N / HC (LIQ)	0.00	2.76	3.19	3.23	2.77	2.95
A / HC (LIQ)	0.00	8.30	5.15	4.72	4.76	4.71
C1/HC TOTAUX	25.82	24.02	24.69	24.48	25.00	23.55
C2/HC TOTAUX	18.61	15.22	14.72	14.08	14.01	13.79
C3/HC TOTAUX	24.82	20.14	19.33	18.47	18.59	17.69
C4/HC TOTAUX	18.58	15.10	14.17	13.83	13.97	13.48
C5+/HC TOTAUX	12.17	25.52	27.09	29.13	28.43	31.48

ESSAI #4 ASTM D2887	30-Sep	02-Oct	04-Oct	06-Oct	08-Oct	MOY.	DIESEL
TEMPS (HEURES)	87	135	183	231	279		
% OFF (C)							
IBP	68	69	67	64	64	66	122
10	137	147	142	125	125	135	200
20	153	171	168	151	158	160	224
30	173	193	187	173	176	180	244
50	212	233	229	213	224	222	278
70	260	293	284	269	282	278	312
80	299	329	324	313	317	316	330
90	353	380	379	368	373	371	355
FBP	464	483	490	489	492	484	406

TABLEAU VIII
Résultats du test no 5

RAPPORT GAZ DE SYNTHESE

DATE	28-Sep-86	30-Sep-86	02-Oct-86	04-Oct-86	06-Oct-86	08-Oct-86
CATALYSEUR	CL13 - D	CL-13-D	CL-13-D	CL-13-D	CL-13-D	CL-13-D
ESSAI #	5	5	5	5	5	5
# HEURES D'ESSAI	39	48	48	48	48	48
TEMPS D'ESSAI TOTAL	39	87	135	181	231	279
POIDS CATALYSEUR (g)	12.55	12.55	12.55	12.55	12.55	12.55
VOL. CATALYSEUR (ml)	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
GHSV (ml/h)/ml	300	300	300	300	300	300
PRESSION kPa	1020	1020	1020	1020	1020	1020
T1 ('C)	300	300	300	300	300	300
RATIO (H2/CO)	0.98	0.97	0.97	0.98	0.98	0.97
CONVERSION H2 (Zwt)	67.92	69.20	72.60	73.85	72.99	73.94
CONVERSION CO (Zwt)	79.84	82.29	87.09	89.00	90.61	90.98
CONVERSION TOTALE (Zwt)						
PRODUITS (Zwt)						
HC TOTAL / INPUT	17.37	18.42	20.19	21.03	22.03	21.68
HC (LIQ) / INPUT	0.99	2.88	2.15	2.41	2.82	3.19
HC (GAZ) / INPUT	16.38	15.54	18.04	18.62	19.20	18.49
EAU / INPUT	0.54	3.02	2.41	2.62	2.13	2.47
CO / INPUT	18.33	16.56	12.07	10.28	8.77	8.43
CO2 / INPUT	54.31	55.79	62.44	63.93	65.07	65.22
H2 / INPUT	2.13	2.01	1.79	1.72	1.78	1.71
BILAN MASSE (Zwt)	92.37	95.80	98.90	99.57	99.78	99.52
SELECTIVITE: (C1-C4)/C5+	16.32	5.40	8.38	7.73	6.81	5.80
P O N A (Zwt)						
P / HC (LIQ)	78.21	83.61	87.33	88.75	84.47	84.39
O / HC (LIQ)	12.56	8.87	5.43	4.40	6.28	7.35
N / HC (LIQ)	2.98	2.14	1.90	1.01	2.59	2.44
A / HC (LIQ)	6.25	5.38	5.34	5.84	6.65	5.81
C1/HC TOTAUX	27.91	26.41	30.31	32.01	32.53	31.84
C2/HC TOTAUX	17.78	15.75	16.95	16.98	16.48	15.94
C3/HC TOTAUX	23.02	20.55	20.92	20.00	19.20	18.85
C4/HC TOTAUX	16.83	15.00	14.30	13.11	12.51	12.39
C5+/HC TOTAUX	14.45	22.29	17.53	17.91	19.28	20.98

ESSAI #5	28-Sep	30-Sep	02-Oct	04-Oct	06-Oct	08-Oct		
ASTM D2887								
TEMPS (HEURES)	39	87	135	181	231	279	MOY.	DIESEL
% OFF (C)								
IBP	42	37	35	33	36	34	36	122
10	112	98	106	97	123	111	108	200
20	125	125	126	124	148	135	131	224
30	147	148	149	148	171	150	152	244
50	169	174	192	178	224	192	188	278
70	195	214	233	221	283	249	233	312
80	213	244	269	251	317	285	263	330
90	250	281	317	302	367	344	310	355
FBP	356	382	445	446	482	475	431	406

TABLEAU IX
Résultats du test no 6

RAPPORT GAZ DE SYNTHESE

DATE	27-Oct-86	29-Oct-86	31-Oct-86	02-Nov-86	04-Nov-86	06-Nov-86	08-Nov-86	10-Nov-86	12-Nov-86
CATALYSEUR	CL-13-0	CL-13-0	CL-13-0	CL-13-0	CL-13-0	CL-13-0	CL-13-0	CL-13-0	CL-13-0
ESSAI #	6	6	6	6	6	6	6	6	6
# HEURES D'ESSAI	45	48	48	48	48	48	48	48	48
TEMPS D'ESSAI TOTAL	45	93	141	189	237	285	333	381	429
POIDS CATALYSEUR (g	8.45	8.45	8.45	8.45	8.45	8.45	8.45	8.45	8.45
VOL. CATALYSEUR (ml	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
GHSV (nl/h)/nl	258	258	258	258	258	258	258	259	259
PRESSION kPa	1020	1020	1020	1020	1020	1020	1020	1020	1020
T1 ('C)	260	260	260	260	260	260	260	260	260
RATIO (H2/CO)	1.00	1.03	1.03	0.99	1.00	0.99	0.98	1.59	1.52
CONVERSION H2 (%wt)	42.59	51.29	53.85	53.60	51.02	48.85	48.51	48.49	47.28
CONVERSION CO (%wt)	33.28	35.69	41.88	40.24	38.33	37.13	37.74	47.83	48.81
CONVERSION TOTALE (%	33.90	36.77	42.71	41.12	39.18	37.91	38.45	47.90	48.66
PRODUITS (%wt)									
HC TOTAL / INPUT	6.36	7.62	8.86	9.10	8.32	8.52	7.71	12.45	12.34
HC (LIQ) / INPUT	0.00	1.13	2.08	2.41	2.02	2.26	1.60	1.81	1.85
HC (GAZ) / INPUT	6.36	6.49	6.78	6.69	6.29	6.26	6.11	10.64	10.49
EAU / INPUT	3.80	10.19	11.15	10.30	9.39	10.28	7.25	12.82	12.09
CO / INPUT	62.22	59.86	54.10	55.80	57.52	58.68	58.16	46.82	46.14
CO2 / INPUT	9.03	8.97	14.86	9.40	9.36	9.29	9.14	13.66	13.06
H2 / INPUT	3.97	3.37	3.19	3.08	3.30	3.41	3.39	5.29	5.20
BILAN MASSE (%wt)	85.30	90.01	92.17	87.68	87.88	90.18	85.65	91.03	88.82
SELECTIVITE:(C1-C4)/	ERR	5.73	3.25	2.77	3.11	2.78	3.81	5.87	5.67
P O N A (%wt)									
P / HC (LIQ)	0.00	65.81	62.82	66.03	67.76	72.31	75.04	81.56	85.50
O / HC (LIQ)	0.00	20.22	22.51	20.84	18.70	16.41	15.06	9.18	7.31
N / HC (LIQ)	0.00	5.91	6.71	5.07	6.51	5.03	4.24	2.28	2.11
A / HC (LIQ)	0.00	8.07	7.95	8.07	7.03	6.25	5.66	6.98	5.07
C1/HC TOTAUX	26.98	22.03	18.26	18.63	21.63	21.79	24.23	29.55	29.40
C2/HC TOTAUX	18.93	15.26	13.02	17.83	13.61	13.37	14.53	15.57	15.54
C3/HC TOTAUX	26.63	23.09	19.84	18.21	19.72	18.77	20.01	19.90	19.81
C4/HC TOTAUX	19.70	18.86	20.23	14.71	15.73	14.51	14.97	14.06	13.91
C5+/HC TOTAUX	7.76	20.75	28.65	30.62	29.30	31.56	26.27	20.92	21.34

DISTILLATION SIMULEE
ASTM D2887

Z OFF (C)									
IBP	0	44	45	67	67	67	68	67	62
10	0	118	123	126	127	127	125	125	124
20	0	129	145	151	153	153	150	149	149
30	0	151	153	173	175	175	172	168	167
50	0	174	195	214	216	216	208	196	196
70	0	205	232	266	271	271	251	240	235
80	0	219	259	296	303	305	283	271	269
90	0	246	295	337	348	351	330	318	316
FBP	0	301	374	413	422	429	413	411	409

TABLEAU X
Résultats du test no 7

RAPPORT GAZ DE SYNTHESE

DATE	27-Oct-86	29-Oct-86	31-Oct-86	02-Nov-86	04-Nov-86	06-Nov-86	08-Nov-86	10-Nov-86	12-Nov-86
CATALYSEUR	CL-13-0	CL-13-0	CL-13-0	CL-13-0	CL-13-0	CL-13-0	CL-13-0	CL-13-0	CL-13-0
ESSAI #	7	7	7	7	7	7	7	7	7
# HEURES D'ESSAI	45	48	48	48	48	48	48	48	48
TEMPS D'ESSAI TOTAL	45	93	141	189	237	285	333	381	429
POIDS CATALYSEUR (g)	8.10	8.10	8.10	8.10	8.10	8.10	8.10	8.10	8.10
VOL. CATALYSEUR (ml)	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
GHSV (nl/h)/ml	264	264	264	264	264	264	264	264	264
PRESSION kPa	1020	1020	1020	1020	1020	1020	1020	1020	1020
T1 (°C)	275	275	275	275	275	275	275	275	275
RATIO (H2/CO)	1.00	1.02	1.01	1.02	1.02	1.01	1.00	1.51	1.45
CONVERSION H2 (%wt)	51.60	57.41	56.30	55.06	53.22	53.61	57.23	57.62	58.39
CONVERSION CO (%wt)	40.84	44.82	44.78	45.29	45.78	47.49	52.82	73.87	77.82
CONVERSION TOTALE (%wt)	41.56	45.68	45.56	45.95	46.29	47.90	53.12	72.29	75.97
PRODUITS (%wt)									
HC TOTAL / INPUT	8.38	10.65	11.09	10.43	10.93	11.15	11.62	18.46	19.48
HC (LIQ) / INPUT	0.42	2.15	2.70	2.01	2.12	1.96	2.37	2.30	3.35
HC (GAZ) / INPUT	7.95	8.50	8.40	8.42	8.80	9.19	9.25	16.16	16.12
EAU / INPUT	5.15	10.93	9.88	9.10	8.69	8.26	7.99	10.52	11.02
CO / INPUT	55.17	51.41	51.48	50.98	50.50	48.94	44.00	23.56	20.08
CO2 / INPUT	14.33	16.46	16.98	17.08	18.26	20.06	22.00	38.35	39.66
H2 / INPUT	3.27	2.91	2.96	3.07	3.21	3.16	2.88	4.15	3.95
BILAN MASSE (%wt)	86.30	92.37	92.39	90.66	91.59	91.56	88.49	95.06	94.18
SELECTIVITE: (C1-C4)/C5+	18.92	3.95	3.11	4.20	4.14	4.70	3.89	7.02	4.81
P O N A (%wt)									
P / HC (LIQ)	63.11	59.27	64.48	69.94	74.37	75.62	76.76	83.79	85.29
O / HC (LIQ)	20.73	26.79	21.84	17.36	14.90	13.45	13.37	7.60	6.64
N / HC (LIQ)	7.51	7.14	7.17	5.55	4.36	4.30	3.62	2.66	2.12
A / HC (LIQ)	8.64	6.80	6.51	7.15	6.36	6.63	6.25	5.95	5.95
C1/HC TOTAUX	24.64	20.65	21.50	24.26	24.11	25.82	24.79	29.86	26.77
C2/HC TOTAUX	17.08	13.45	13.31	14.36	14.45	14.61	14.00	15.79	14.80
C3/HC TOTAUX	25.25	20.79	19.62	20.46	20.22	20.39	19.74	21.33	20.03
C4/HC TOTAUX	20.16	17.70	15.93	16.02	15.58	15.59	15.05	12.86	13.91
C5+/HC TOTAUX	12.87	27.42	29.64	24.91	25.64	23.59	26.43	20.15	24.49
DISTILLATION SIMULEE ASTM D2887									
% OFF (C)									
IBP	0	41	54	61	46	41	40	37	34
10	0	101	123	124	124	121	123	116	99
20	0	127	144	149	148	142	145	141	125
30	0	148	159	166	163	153	163	153	149
50	0	173	196	198	196	193	197	195	184
70	0	201	236	248	239	231	231	246	227
80	0	217	269	279	271	258	284	279	258
90	0	247	310	324	317	302	330	327	308
FBP	0	308	396	405	404	399	414	413	402

TABLEAU XI
Résultats du test no 8

RAPPORT GAZ DE SYNTHESE

DATE	05-Apr-87	07-Apr-87	09-Apr-87	11-Apr-87	13-Apr-87	15-Apr-87	17-Apr-87	19-Apr-87	21-Apr-87	
CATALYSEUR	MAGNETITE	MAGNETITE	MAGNETITE	MAGNETITE	MAGNETITE	MAGNETITE	CMAGNETITE	MAGNETITE	MAGNETITE	COMMERCIA
ESSAI #	8	8	8	8	8	8	8	8	8	
# HEURES D'ESSAI	11	48	48	48	48	48	48	48	48	
TEMPS D'ESSAI TOTAL	11	59	107	155	203	251	299	347	395	
POIDS CATALYSEUR (g)	12.37	12.37	12.37	12.37	12.37	12.37	12.37	12.37	12.37	
VOL. CATALYSEUR (ml)	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	
GHSV (ml/h)/ml	250	250	250	250	250	250	250	250	250	
PRESSION kPa	1020	1020	1020	1020	1020	1020	1020	1020	1020	
T1 (°C)	275	275	275	275	275	275	275	275	275	
RATIO (H2/CO)	1.01	1.07	1.10	1.12	1.08	1.04	1.06	1.08	1.06	
CONVERSION H2 (%wt)	76.97	64.22	64.12	66.20	68.11	68.47	67.98	67.82	68.32	
CONVERSION CO (%wt)	96.88	78.52	82.39	86.30	89.76	90.06	90.12	90.98	91.01	
CONVERSION TOTALE (%wt)	95.52	77.49	81.05	84.80	88.20	88.55	88.55	89.31	89.40	
PRODUITS (%wt)										
HC TOTAL / INPUT	17.41	14.02	17.97	19.42	19.10	19.57	19.59	20.25	20.66	
HC (LIQ) / INPUT	0.00	1.08	2.42	3.30	3.30	4.41	3.82	3.71	4.42	
HC (GAZ) / INPUT	17.41	12.94	15.56	16.12	15.80	15.16	15.77	16.54	16.24	
EAU / INPUT	3.00	1.14	3.51	4.97	4.02	3.29	4.09	3.44	6.12	
CO / INPUT	2.91	19.94	16.31	12.68	9.50	9.25	9.18	8.37	8.35	
CO2 / INPUT	51.96	44.62	54.10	58.02	58.95	58.15	59.71	61.08	60.28	
H2 / INPUT	1.97	2.57	2.63	2.52	2.30	2.20	2.27	2.32	2.26	
BILAN MASSE (%wt)	77.15	82.29	94.53	97.61	93.77	92.46	94.84	95.46	97.67	
SELECTIVITE: (C1-C4)/C5+	ERR	11.93	6.43	4.88	4.79	3.43	4.13	4.45	3.67	
P O N A (%wt)										
P / HC (LIQ)	0.00	68.89	70.23	70.95	74.03	73.54	75.16	76.38	76.40	
O / HC (LIQ)	0.00	22.53	21.64	21.95	19.85	20.29	18.70	17.75	17.35	
N / HC (LIQ)	0.00	4.54	4.14	3.88	3.44	3.40	3.28	3.29	3.33	
A / HC (LIQ)	0.00	4.04	3.99	3.23	2.68	2.77	2.85	2.58	2.92	
C1/HC TOTAUX	22.21	21.43	21.43	21.57	21.90	21.02	22.22	22.95	21.94	
C2/HC TOTAUX	18.20	18.18	16.84	15.77	15.04	14.09	14.75	14.96	14.39	
C3/HC TOTAUX	26.33	26.09	23.78	22.49	21.90	20.75	21.01	21.66	20.78	
C4/HC TOTAUX	20.11	19.66	17.74	16.73	17.24	15.60	16.04	15.91	15.34	
C5+/HC TOTAUX	13.06	14.64	20.21	23.43	23.93	28.54	25.98	24.62	27.54	

DISTILLATION SIMULEE
ASTM D2887

% OFF (C)										DIESEL
IBP	0	31	30	19	21	18	17	28	29	119
10	0	93	94	93	94	93	94	94	94	195
20	0	101	121	115	121	114	120	121	121	220
30	0	122	126	124	139	123	128	138	139	239
50	0	144	165	168	171	168	169	170	170	272
70	0	165	200	210	228	211	211	224	223	305
80	0	179	228	239	265	251	248	263	262	324
90	0	209	265	282	325	312	306	322	316	350
FBP	0	324	361	393	469	462	460	466	458	407

TABLEAU XII

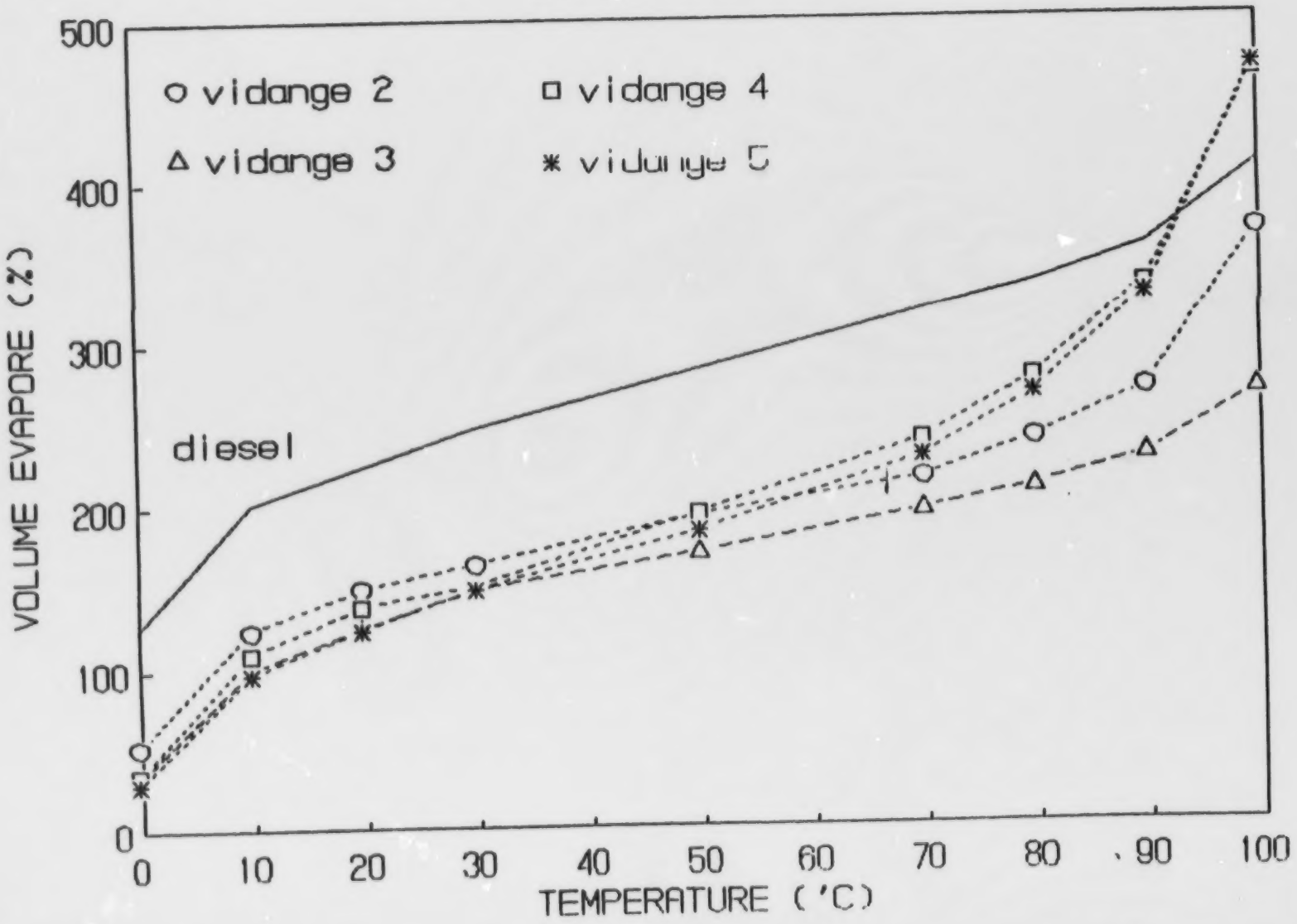
Résultats du test no 9

RAPPORT GAZ DE SYNTHESE

DATE	05-Apr-87	07-Apr-87	09-Apr-87	11-Apr-87	13-Apr-87	15-Apr-87	17-Apr-87	19-Apr-87	21-Apr-87
CATALYSEUR	CL13-C	CL13-C	CL13-C	CL13-C	CL13-C	CL13-C	CL13-C	CL13-C	CL13-C
ESSAI #	9	9	9	9 A	9 A	9 A	9 A	9 A	9 A
# HEURES D'ESSAI	11	48	48	23	48	48	48	48	48
TEMPS D'ESSAI TOTAL	11	59	107	23	71	119	167	215	263
POIDS CATALYSEUR (g)	9.44	9.44	9.44	9.44	9.44	9.44	9.44	9.44	9.44
VOL. CATALYSEUR (ml)	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
GHSV (ml/h)/ml	250	250	250	250	250	250	250	250	250
PRESSION kPa	1020	1020	1020	1020	1020	1020	1020	1020	1020
T1 (°C)	275	275	275	275	275	275	275	275	275
RATIO (H2/CO)	0.99	1.00	1.03	1.09	1.06	1.01	1.03	1.01	1.01
CONVERSION H2 (%wt)	8.26	20.65	13.85	55.21	48.57	47.23	46.64	46.46	46.94
CONVERSION CO (%wt)	7.86	17.76	7.64	49.17	40.41	39.91	39.05	37.31	39.01
CONVERSION TOTALE (%wt)	7.89	17.95	8.07	49.61	40.98	40.41	39.57	37.93	39.54
PRODUITS (%wt)									
HC TOTAL / INPUT	1.53	1.59	1.99	11.70	10.26	10.68	9.49	9.57	9.32
HC (LIQ) / INPUT	0.00	0.00	0.00	0.11	0.44	0.69	0.54	0.71	0.79
HC (GAZ) / INPUT	1.53	1.59	1.99	11.60	9.81	9.99	8.95	8.87	8.53
EAU / INPUT	0.00	0.70	1.30	0.33	5.10	6.55	6.38	5.88	6.39
CO / INPUT	85.57	76.72	85.96	47.13	55.38	55.99	56.76	58.42	56.86
CO2 / INPUT	4.37	1.95	2.24	22.81	18.74	16.74	17.33	17.73	17.14
H2 / INPUT	6.14	5.33	5.97	3.26	3.64	3.60	3.67	3.84	3.60
BILAN MASSE (%wt)	98.01	86.30	97.46	85.23	93.11	93.55	93.62	95.24	93.30
SELECTIVITE:(C1-C4)/C5+	ERR	ERR	ERR	106.81	22.06	14.50	16.57	12.57	10.83
P O N A (%wt)									
P / HC (LIQ)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O / HC (LIQ)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
N / HC (LIQ)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
A / HC (LIQ)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C1/HC TOTAUX	29.61	30.45	30.55	30.69	32.19	28.64	33.11	32.33	33.14
C2/HC TOTAUX	20.20	19.86	19.32	19.68	18.25	15.83	17.88	17.55	17.18
C3/HC TOTAUX	28.91	28.75	28.43	24.09	22.02	28.11	21.45	21.29	20.38
C4/HC TOTAUX	18.58	17.11	17.21	15.36	14.02	11.63	13.34	12.82	12.53
C5+/HC TOTAUX	2.70	3.83	4.50	10.17	13.51	15.79	14.22	16.01	16.76
DISTILLATION SIMULEE ASTM D2887									
% OFF (C)									
IBP	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20	0	0	0	0	0	0	0	0	0
30	0	0	0	0	0	0	0	0	0
50	0	0	0	0	0	0	0	0	0
70	0	0	0	0	0	0	0	0	0
80	0	0	0	0	0	0	0	0	0
90	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FBP	0	0	0	0	0	0	0	0	0

FIG. 10: PROFIL DE DISTILLATION

ESSAI #3



En prenant comme référence la courbe de distillation d'un carburant diesel (125°C à 409°C) prélevé d'une pompe d'une station de service d'Ultramar, on peut estimer les fractions d'essence, du diesel et des composés en C_{19}^+ que renferment les divers échantillons. Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau XIII.

TABLEAU XIII
Composition de la phase organique liquide

ESSAIS	3 - 11	3 - 15	3 - 18	Diesel
Rapport H_2:CO	2,19	0,98	0,98	-
% Vol. 125°C -	10	14	20	
% Vol. 125°C-409°C -	90	82	76	100
% Vol. à 409°C +	0	4	4	0
Point final, °C	368	467	471	409

Par contre, si on assume le point final de l'essence conventionnelle comme étant 200°C, on pourra déterminer alors le rapport volumique essence:diesel dans chacun des échantillons que l'on présente au Tableau XIV.

TABLEAU XIV
Rapport volumique essence:diesel

	3 - 11	3 - 15	3 - 18
Rapport H_2:CO	2,19	0,98	0,98
% Vol. à 200°C- (essence)	56	52	56
% Vol. entre 200°C - 409°C (diesel)	44	44	40
% Vol. à 409°C +	0	4	4
Rapport essence:diesel	1,27	1,18	1,4

4.1.5 Essais nos 4 et 5: Effet de la température

D'après les résultats du test no 3 réalisé à 300°C, il semble que la sélectivité vis-à-vis du gaz carbonique soit trop élevée (ca 55%), conduisant ainsi à une perte importante de carbone. Cependant, comme c'est le cas dans la synthèse Fischer-Tropsch, la désoxygénation du CO par l'hydrogène conduit à la formation de gaz carbonique et d'eau qui constituent en effet des pertes en carbone et hydrogène respectivement. Dans des pays où il y a abondance de ressources en carbone, il est donc économiquement plus rentable de rejeter le carbone sous forme de CO_2. D'autre part, ceux qui ont d'abondantes ressources en électricité ou en gaz naturel, le rejet d'hydrogène serait tout indiqué. Mais dans la plupart des pays, l'électricité coûte chère, ce qui nous amène à penser que ce serait préférable de conserver l'hydrogène et de rejeter le carbone. Dans le but de réduire cette perte de carbone aux dépens d'une diminution dans le taux de conversion du gaz de synthèse d'une part et d'autre part, d'accroître sensiblement la sélectivité vis-à-vis les hydrocarbures en C_5^+ par rapport aux hydrocarbures totaux, nous avons opéré le réacteur à 275°C (test no 4), soit 25°C de moins que la température employée pour le test no 3. Afin d'essayer de réduire autant que possible les erreurs causées par la disparité dans les conditions expérimentales et pour étudier l'effet de la température sur l'activité et la sélectivité du catalyseur, on a réalisé le test no 5 à 300°C en parallèle avec le test #4. Les Tableaux VII et VIII résument les résultats obtenus des tests nos 4 et 5 respectivement.

En comparant les résultats des deux tableaux, on constate qu'un abaissement de 25°C de la température, soit de 300°C à 275°C, a pour effet:

. de réduire les taux de conversion de H_2 et de CO par environ 30% et 37% respectivement par rapport à ceux du test #5 effectué à 300°C. On note également un rendement réduit en hydrocarbures totaux (13,26% vs 21,68%);

. d'accroître considérablement la sélectivité vis-à-vis des hydrocarbures en C_5+ (31,48% vs 20,98%); donc, l'emploi d'une température aussi basse que possible mais suffisamment élevée pour donner un taux acceptable de conversion du gaz de synthèse est tout indiqué pour favoriser la production d'hydrocarbures liquides aux dépens d'hydrocarbures gazeux;

. de réduire la sélectivité vis-à-vis du gaz carbonique par un facteur de 0,5 (de 65,30% à 31,32% par rapport à l'input); ceci peut être expliqué par le fait que pour un catalyseur donné opérant à différentes températures, la vitesse de la réaction par déplacement est fonction de la température. La réaction d'eau à gaz est thermodynamiquement favorisée à basses températures. Dépendant de l'activité du catalyseur, ce dernier est toujours opéré à une température suffisamment élevée pour l'obtention d'un taux de réaction raisonnable. On peut donc constater qu'à 275°C, l'eau résultant de la réaction F-T participe beaucoup moins dans la réaction secondaire par déplacement qu'à 300°C; l'eau/input est 5,55% à 275°C et 2,47% à 300°C;

On présente au Tableau XV des données, en fonction du temps, sur la composition chimique de la phase organique hydrocarburée de chacun des échantillons vidangés au cours des tests #4 et #5 respectivement. A partir de ces données, on peut noter les conclusions suivantes:

. une élévation de la température d'opération tend à favoriser la sélectivité vis-à-vis du méthane, ce qui n'est guère surprenant;

. un abaissement de la température a pour effet d'augmenter la sélectivité vis-à-vis des oléfines aux dépens des paraffines. En effet, on peut noter à la Figure 11 qu'un abaissement de la température (test no 4, 275°C) favorise l'oléfinicité de la réaction, laquelle est définie comme étant le rapport $C_n^=$/ C_n totale où n représente le nombre de carbone;

. les résultats d'analyses PONA de chacun des échantillons indiquent hors de tout doute que, étant de nature hautement paraffinique, la phase organique ne renferme que peu d'oléfines, de naphtènes et d'aromatiques. Ce sont les paraffines linéaires qui constituent la majeure partie de la fraction paraffinique, ce qui laisse présager l'obtention d'un distillat moyen à haut indice de cétane (quantité caractérisant l'aptitude à l'allumage).

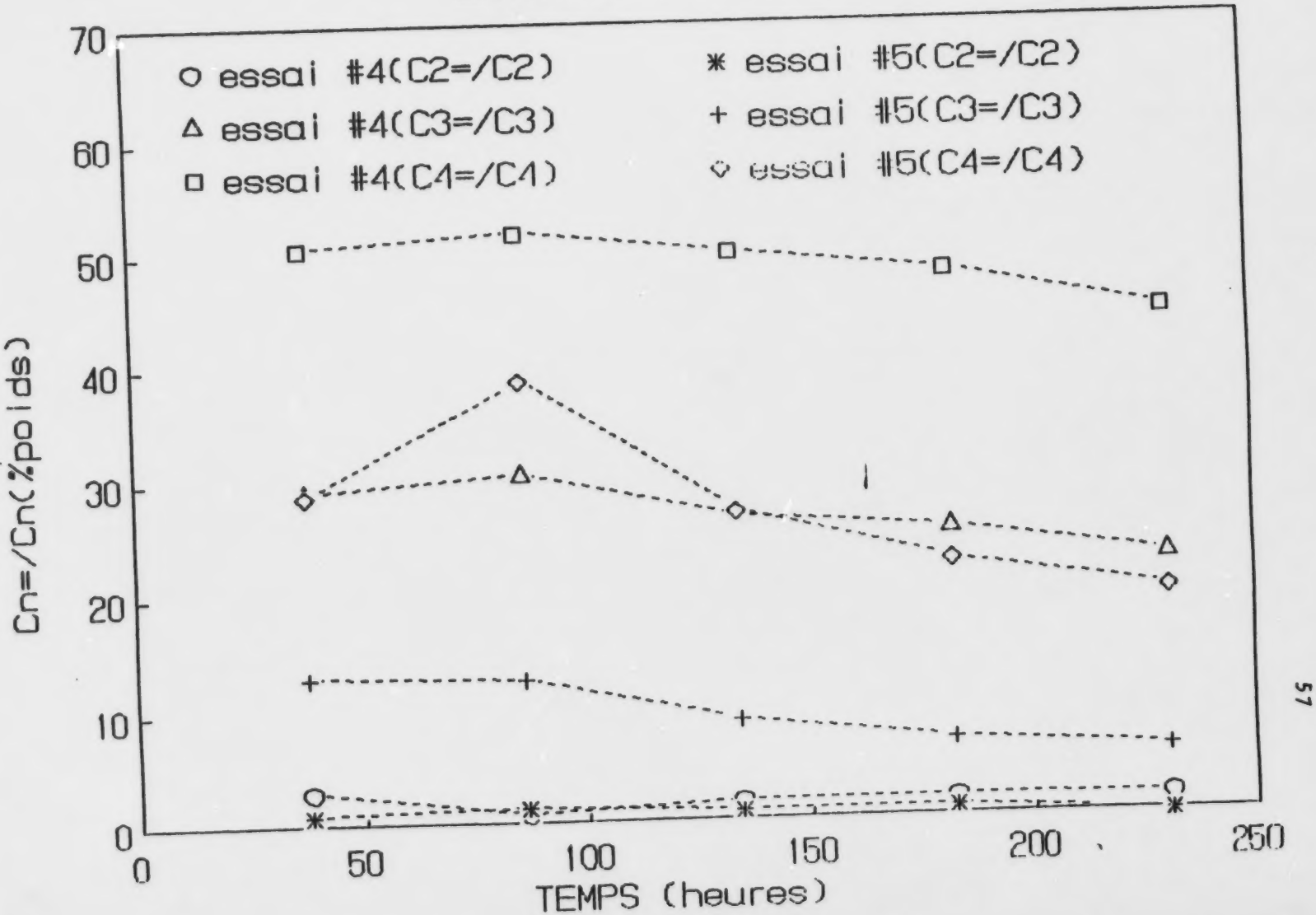
TABLEAU XV

Composition des hydrocarbures (% poids par rapport aux hydrocarbures totaux)

DUREE/HEURE	39	87	135	183	231	279
TEST # 4						
CH_4	25,19	23,96	24,56	24,50	24,86	23,72
C_2H_4	0,55	0,13	0,26	0,24	0,22	1,07
C_2H_6	18,07	14,85	14,34	13,31	13,71	12,88
C_3H_6	7,26	6,15	5,12	4,70	4,22	3,20
C_3H_8	17,60	14,00	14,02	13,84	14,31	14,55
$i\text{-}C_4H_{10}$	0,29	0,29	0,27	0,25	0,23	0,37
$n\text{-}C_4H_{10}$	8,88	7,03	6,80	6,75	7,63	7,56
$i\text{-}C_4=$	2,49	2,26	1,84	1,69	1,73	1,60
$t\text{-}2\text{-}C_4=$	4,15	3,39	3,15	2,89	2,82	2,49
$c\text{-}2\text{-}C_4=$	2,77	2,26	2,10	1,93	1,73	1,60
$n\text{-}C_5$	6,75	6,18	5,40	5,89	5,57	5,72
$i\text{-}C_5$	1,07	0,73	0,68	0,62	0,56	0,69
Total C_5+	12,16	25,68	27,54	29,38	28,09	30,96
Oléfinicité,% poids						
$C_2=/C_2$ totaux	2,97	0,87	1,79	1,71	1,56	7,65
$C_3=/C_3$ totaux	29,19	30,52	26,73	25,36	22,80	18,05
$C_4=/C_4$ totaux	50,63	51,95	50,06	48,21	44,42	41,81
TEST # 5						
CH_4	28,46	25,15	30,40	31,36	32,24	32,51
C_2H_4	0,18	0,20	0,15	0,09	0,0	0,0
C_2H_6	17,94	14,81	16,87	16,56	15,51	16,29
C_3H_6	3,08	3,07	1,88	1,35	1,14	1,08
C_3H_8	20,52	20,92	19,13	18,27	18,29	18,16
$i\text{-}C_4H_{10}$	0,75	0,32	0,50	0,56	0,65	0,56
$n\text{-}C_4H_{10}$	11,52	8,38	10,00	9,33	9,51	8,14
$i\text{-}C_4=$	1,33	1,54	1,26	0,99	0,89	0,90
$t\text{-}2\text{-}C_4=$	2,18	2,46	1,64	1,17	0,98	0,99
$c\text{-}2\text{-}C_4=$	1,45	1,54	1,09	0,72	0,62	0,63
$n\text{-}C_5$	7,77	5,79	6,35	5,68	5,73	5,67
$i\text{-}C_5$	1,09	0,66	0,76	0,69	0,80	0,69
Total C_5+	12,58	21,61	18,24	17,80	19,67	20,74
Oléfinicité,% poids						
$C_2=/C_2$ totaux	1,0	1,37	0,85	0,84	0,00	0,00
$C_3=/C_3$ totaux	13,06	12,80	8,96	6,89	5,85	6,21
$C_4=/C_4$ totaux	28,78	38,87	27,19	22,56	19,73	20,53

FIG. 11:OLEFINICITE

ESSAIS #4 & #5



On présente au Tableau XVI les données de distillation simulée selon la méthode d'ASTM D-2887 pour les tests #4 et #5. En se référant à ce tableau, on note un écart d'environ 30°C dans la température à laquelle un volume donné de liquide est évaporé lorsqu'on compare les données de distillation simulée pour ces deux essais. A titre d'exemple, lorsque 60% du volume des hydrocarbures liquides est évaporé, les températures correspondantes sont 247°C et 214°C pour les liquides recueillis des tests #4 et #5 respectivement. Donc, ceci semble indiquer qu'il est préférable d'opérer le catalyseur à 275°C ou moins (compatible à un taux de conversion acceptable de la charge) pour aboutir à un distillat dont les caractéristiques seraient plus proches de celles d'un carburant diesel à haut indice de cétane. Tracées à partir des valeurs moyennes de température présentées au Tableau XVI, les courbes de distillation apparaissant à la Figure 12 démontrent qu'il est important d'opérer le catalyseur à une basse température (275°C au plus) de façon à produire une phase organique dont le profil de distillation se rapprocherait de celui du diesel. Une autre façon de minimiser cet écart au niveau du profil de distillation serait de modifier la composition chimique du catalyseur, par exemple en dopant davantage celui-ci avec du potassium. En prenant comme courbe de référence celle du diesel d'Ultramar, on peut déterminer approximativement la fraction de distillat présente dans la phase organique liquide dont les points d'ébullition sont compris dans l'intervalle de distillation du diesel. Le Tableau XVI donne les valeurs calculées.

TABLEAU XVI

Distillation simulée selon ASTM D-2887

ESSAI #4 ASTM D2887 TEMPS (HEURES) % OFF (C)	30-Sep 87	02-Oct 135	04-Oct 183	06-Oct 231	08-Oct 279	MOY.	DIESEL
IBP	68	69	67	64	64	66	122
10	137	147	142	125	125	135	200
20	153	171	166	151	156	160	224
30	173	193	187	173	176	180	244
50	212	233	229	213	224	222	278
70	260	293	284	269	282	278	312
80	299	329	324	313	317	316	330
90	353	380	379	368	373	371	355
FBP	464	483	490	487	492	484	406

ESSAI #5 ASTM D2887 TEMPS (HEURES) % OFF (C)	26-Sep 39	30-Sep 87	02-Oct 135	04-Oct 181	06-Oct 231	08-Oct 279	MOY.	DIESEL
IBP	42	37	35	33	36	34	36	122
10	112	98	106	97	123	111	108	200
20	125	125	126	124	148	135	131	224
30	147	148	149	148	171	150	152	244
50	169	174	192	178	224	192	188	278
70	195	214	233	221	283	249	233	312
80	213	244	269	251	317	285	263	330
90	250	281	317	302	367	344	310	355
FBP	356	382	445	446	482	475	431	406

FIG. 12: PROFIL DE DISTILLATION

ESSAI #4 & #5

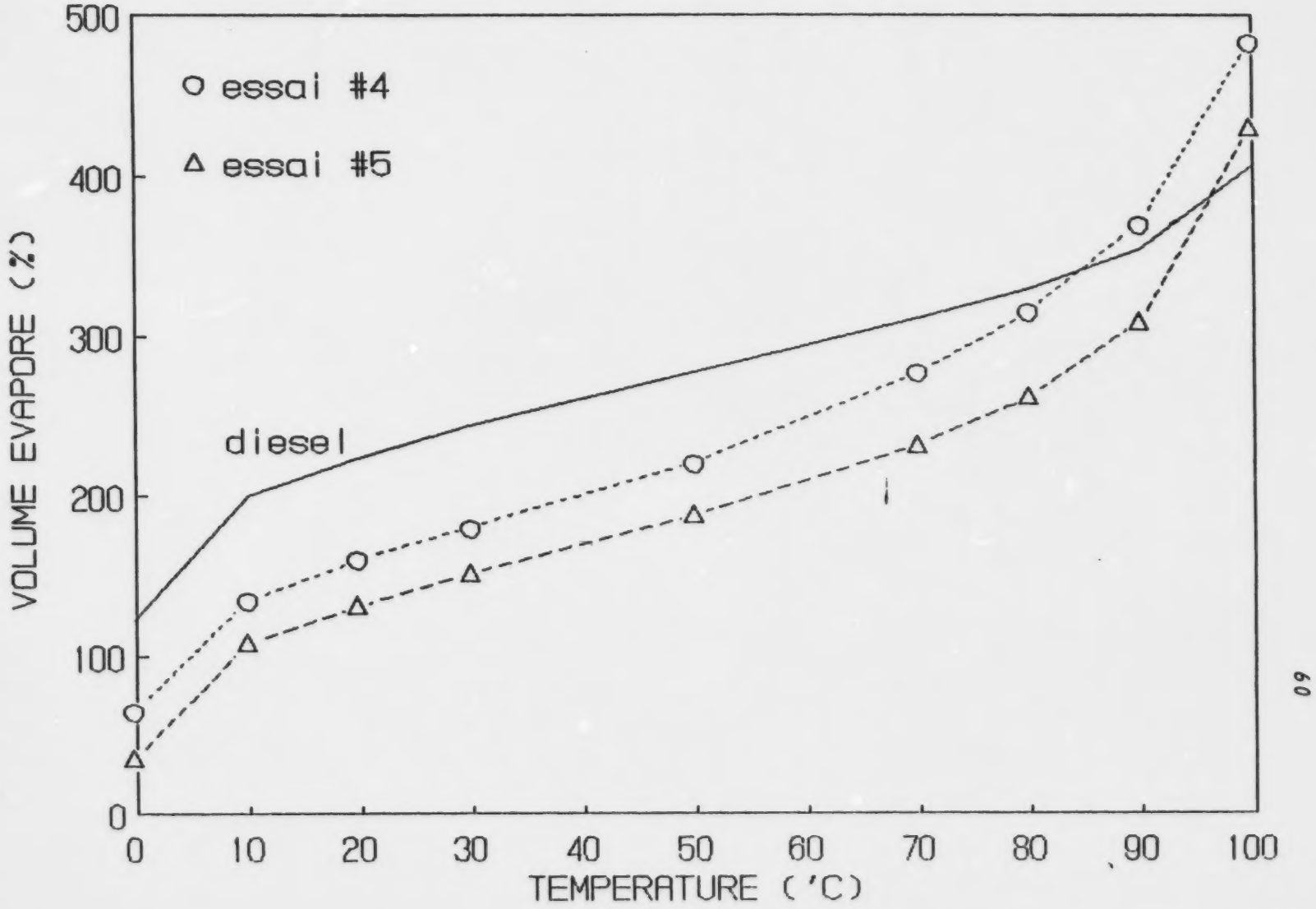


TABLEAU XVII

Fractions de distillat

ESSAIS	TEST #4	TEST #5	DIESEL
% Vol. évaporé à 122°C -	7,5	16	0
% Vol. évaporé entre 122°C et 406°C	86,5	82	100
% Vol. évaporé à 460°C +	6,0	2	0

D'autre part, si on se base sur le fait que tout ce qui bout au-dessous de 200°C constitue essentiellement l'essence et/ou le napthe léger, on parvient alors aux résultats consignés au Tableau XVIII qui donne le rapport volumique essence:diesel.

TABLEAU XVIII

Rapport essence:diesel

ESSAIS	TEST #4	TEST #5	DIESEL
% Vol. évaporé à 205°C - (essence)	42	57	12
% Vol. évaporé entre 205°C et 406°C (diesel)	52	41	88
% Vol. évaporé à 405°C +	6	2	0
Rapport volumique essence:diesel	0,8	1,4	-

En résumé et en ce qui touche l'effet de la température, on peut conclure que, pour maximiser la production d'un distillat dont les caractéristiques se rapprocheraient de ceux du carburant diesel de bonne qualité, il s'avère nécessaire d'employer une température aussi basse que possible pour favoriser un taux de conversion acceptable du gaz de synthèse sans pour autant former indûment trop de "cire" et de recycler le gaz nonconverti. Opérer le catalyseur à des températures supérieures à 300°C dans un réacteur à lit fixe semble favoriser la production d'essence aux dépens du carburant diesel d'une part et réduire la formation de cire; il semble donc se produire un déplacement de la sélectivité vers des produits plus légers.

Analyse de la phase aqueuse

Seule la phase aqueuse recueillie de l'essai no 4 a fait l'objet d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse sur colonne de Carbowax. Les résultats obtenus qui seraient typiques pour la plupart des autres essais sont présentés ci-après.

Composés chimiques	ppm
acétone	87
méthanol	7 383
iso-propanol	165
éthanol	6 121
Sec-butanol	34
n-propanol	1 067
iso-butanol	48
3-pentanol	2
2-pentanol	9
n-pentanol	81

Selon les résultats, il semble que les alcools simples en C_1 à C_3 constituent la majeure partie des oxygénés dans la phase aqueuse. La production de tels alcools serait favorisée si on conduisait l'essai à des pression beaucoup plus élevées et si on dopait davantage le catalyseur avec du potassium (27).

4.1.6 Tests nos 6 et 7

A la lumière des résultats obtenus des tests nos 3, 4 et 5 et des conclusions qui en découlent, on a réalisé les tests nos 6 et 7 dans le but d'essayer de maximiser la production du diesel. Pour ce faire, on a effectué des changements au niveau des conditions d'opération du catalyseur tels que décrits ci-après:

a) conformément à la conclusion tirée de l'essai no 3, on a réduit la vitesse spatiale volumique horaire en la portant à $250h^{-1}$ dans le but de permettre un temps de contact plus long, ce qui tend à donner un meilleur taux de conversion de la charge gazeuse et à favoriser la formation de produits plus lourds;

b) en se basant sur les résultats de l'essai no 4, on a porté la température d'opération d'un des réacteurs à 260°C, soit une baisse de température de 15°C par rapport à 275°C. Couplée à un abaissement de la vitesse spatiale, cette réduction de température devrait promouvoir la production de composés hydrocarburés moins volatils tout en réduisant celles du méthane et du gaz carbonique;

c) on a porté le rapport H_2:CO à 1,5 afin d'essayer d'accroître quelque peu la sélectivité vis-à-vis des paraffines aux dépens des oléfines. Quoiqu'on savait pertinemment bien, en se basant sur les conclusions de l'essai no 3, qu'un rapport voisin de 1 serait optimal pour maximiser la production d'hydrocarbures en C_5+ et minimiser celle d'hydrocarbures gazeux. La présence d'oléfines dans un carburant de transport est nuisible parce qu'elle est une source potentielle de gommes qui pourraient résulter de la polymérisation des oléfines présentes.

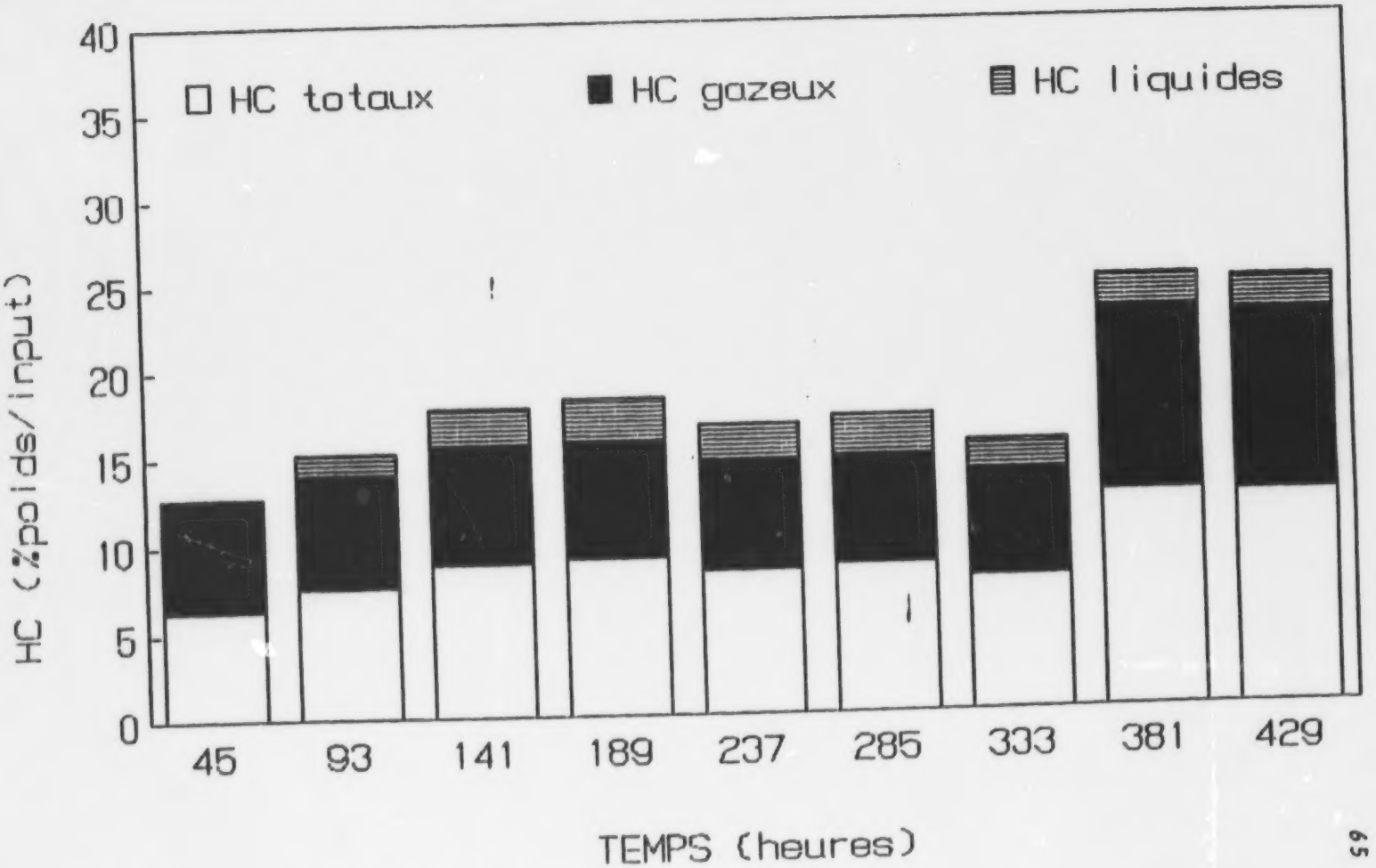
Les Tableaux IX et X ainsi que les figures 13 à 20 donnent un résumé des résultats des tests #6 et #7 incluant ceux de la distillation simulée. Il est à noter que la durée de chacun des tests a été de 429 heures. Cette durée étant suffisamment longue a permis le déroulement de ces essais en régime stationnaire.

Les points saillants à signaler en ce qui concerne les résultats sont:

. comme on devait s'y attendre, on note un fléchissement dans le taux de conversion du gaz de synthèse lorsque la température d'opération est réduite de 275°C à

FIG. 13:HC VS TEMPS

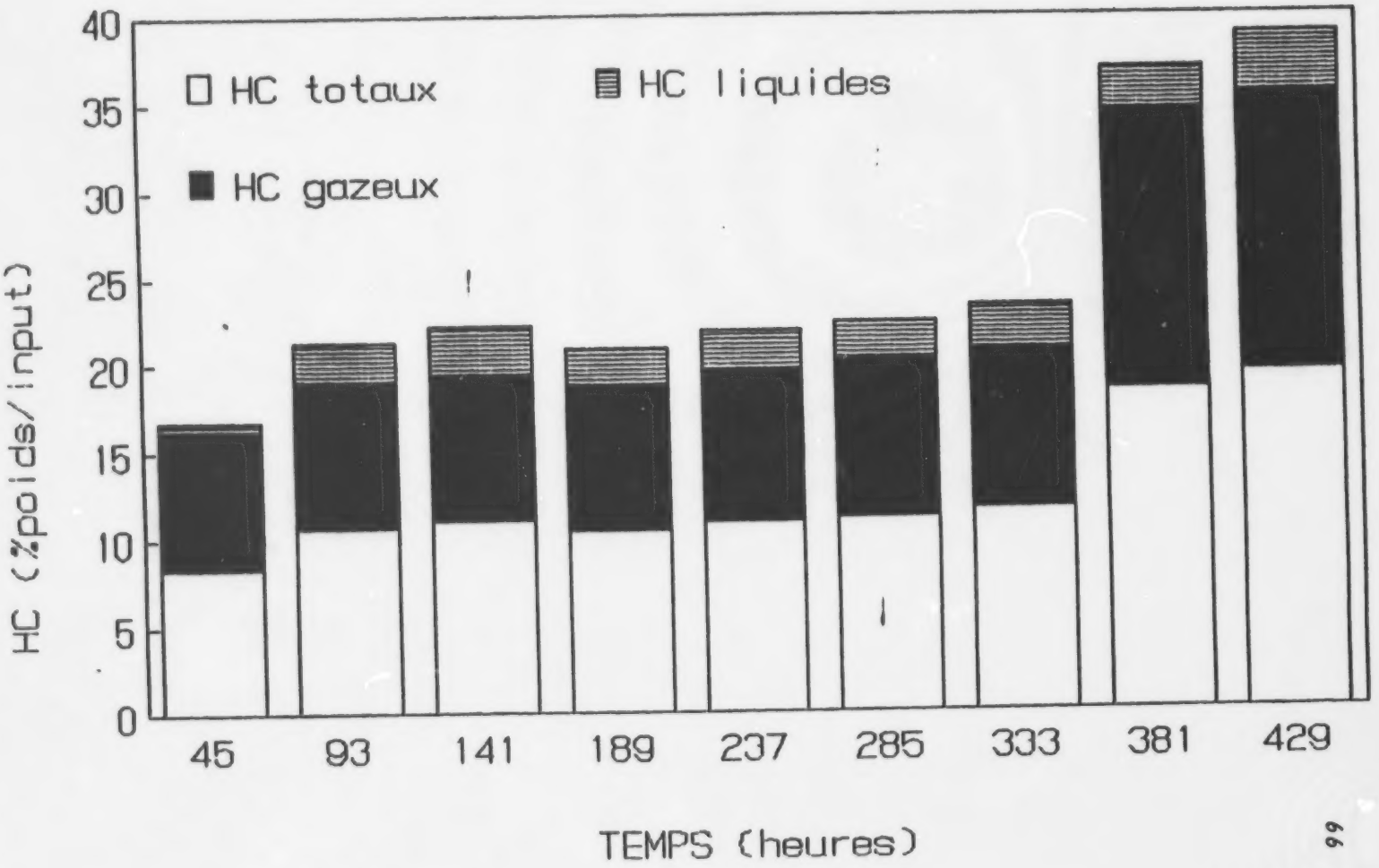
ESSAI #6



N.B.:A partir de 381 heures :ratio H2/CO =1.5

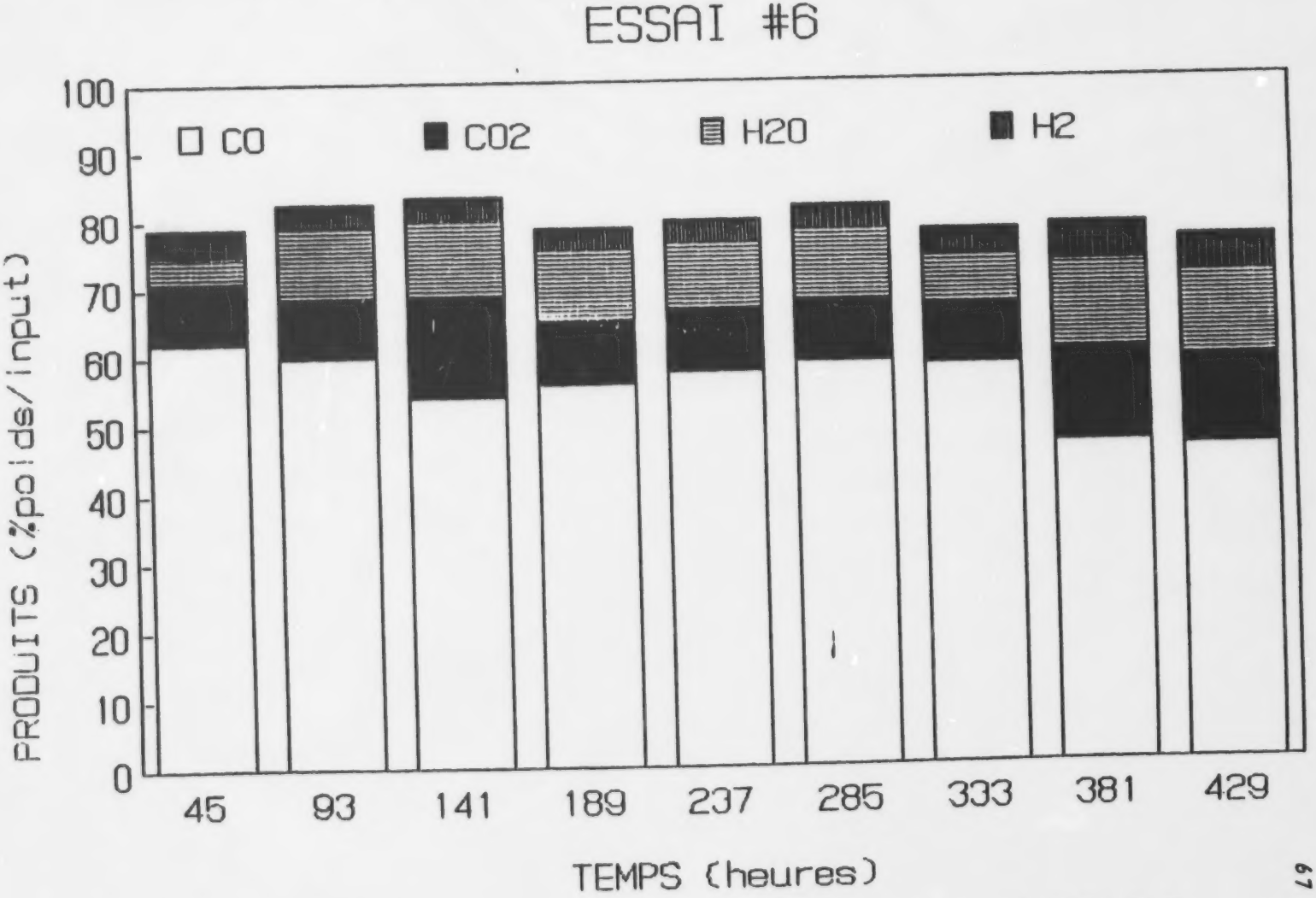
FIG. 14:HC VS TEMPS

ESSAI #7



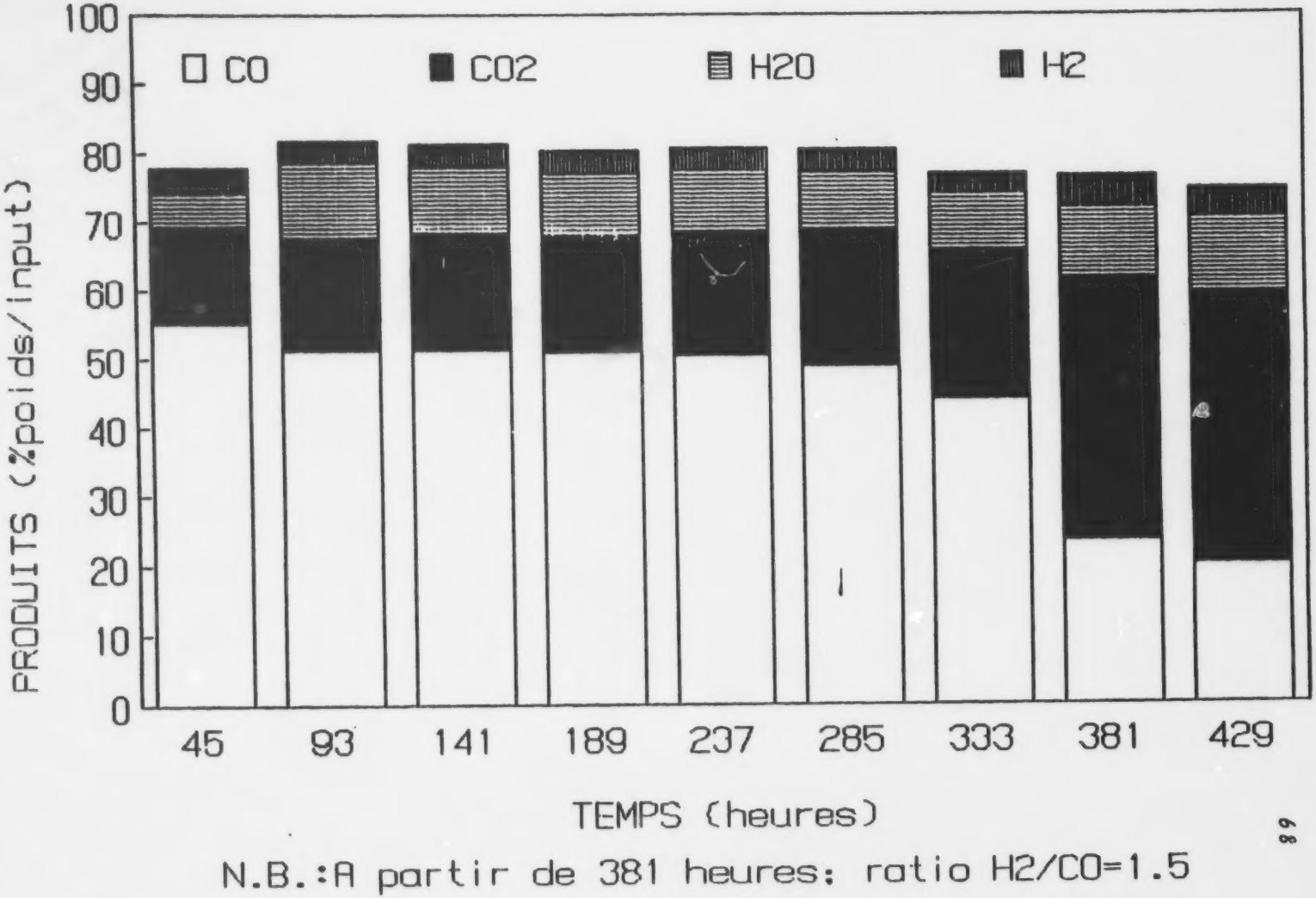
N.B.:A partir de 381 heures ;ratio H2/CO =1.5

FIG. 15:PRODUITS VS TEMPS



N.B.:A partir de 381 heures: ratio H2/CO=1.5

FIG. 16:PRODUITS VS TEMPS



260°C. A titre d'exemple, après 333 heures d'opération, les taux globaux de conversion du gaz de synthèse étaient de 53,12% et 38,45% pour les tests réalisés à 275°C et 260°C, respectivement;

. le rapport H_2:CO de la charge gazeuse influe sur la sélectivité. Lorsque ce rapport passe de 1,0 à 1,5 dans le test #6 par exemple, on observe:

- une hausse très importante dans le taux de conversion du gaz de synthèse (38,45% vs 48,66%), ce qui a pour effet de diminuer la sélectivité vis-à-vis des hydrocarbures liquides (26,27% vs 21,34%) quoique la sélectivité en hydrocarbures totaux augmentent (figures 13 à 16). Cette augmentation est dirigée vers la production d'hydrocarbures gazeux en C_1 à C_4. Ceci confirme en effet l'observation faite lors de l'essai no 3. Les mêmes remarques s'appliquent à l'essai no 7 où la sélectivité vis-à-vis des hydrocarbones totaux a passé de 11,62% à 19,48% par rapport à l'input;

- une réduction appréciable dans les teneurs en oléfines et naphtènes (figures 18 et 19) dans les hydrocarbures liquides (15,05% vs 7,31% pour les oléfines et 4,24% vs 2,11% pour les naphtènes); on ne signale aucun changement dans la teneur en aromatiques qui s'est maintenue à environ 6%;

- un léger déplacement de la courbe de distillation vers celle de l'essence, ce qui va à l'encontre de l'objectif principal du présent projet qu'est la production de carburant diesel;

- aucun changement dans le taux de conversion d'hydrogène mais une élévation appréciable du taux de conversion du CO (passant de 37,74% à 48,81%), le tout accompagné par des hausses dans les sélectivités vis-à-vis de l'eau (passant de 7,25% à 12,09% par rapport à l'input) et du gaz carbonique (passant de 9,14% à 13,06% par rapport à l'input). En apparence contradictoire, ces résultats semblent cependant indiquer qu'une partie appréciable du CO est utilisée dans la réaction par déplacement pour produire une certaine quantité d'hydrogène qui sert à remplacer en partie l'hydrogène fourni par l'input et consommé pour la formation d'eau;

- une hausse dans la teneur en paraffines accompagnée par une baisse correspondante de la teneur en oléfines dans le produit liquide hydrocarburé donnant ainsi un produit plus saturé.

A la figure 20 sont présentées les courbes de distillation tracées à partir des valeurs moyennes de température obtenues pour les tests #6 et #7. Également, le profil de distillation du carburant diesel de commerce ci-inclus sert de référence. On peut noter qu'une différence de température d'opération de 15°C est suffisante pour affecter les caractéristiques du produit liquide tel qu'indiqué par les variations des profils de distillation pour les essais 6 et 7. Comme on l'a déjà fait pour les tests antécédents, on peut estimer les fractions respectives d'essence, du diesel et des composés en C_{19}^{+} dans les produits liquides à partir des courbes de distillation. On présente aux Tableaux XX et XXI les valeurs estimées pour les diverses fractions d'hydrocarbures.

TABLEAU XIX et TABLEAU XX

Distribution des produits hydrocarburés

DURÉE/HEURE	45	93	141	186	237	285	333	381	429
H_2:CO	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,5	1,5
	% POIDS PAR RAPPORT AUX HYDROCARBURES TOTAUX								
TEST # 6									
CH_4	26,88	22,04	18,88	18,43	22,25	21,69	24,16	29,49	29,65
C_2H_4	0,41	1,27	1,22	0,88	0,74	0,56	0,47	0,23	0,23
C_2H_6	18,44	13,97	12,26	16,91	13,30	12,83	14,12	15,34	15,49
C_3H_6	6,45	10,97	9,81	7,89	5,02	6,12	5,88	2,90	2,58
C_3H_8	20,28	12,24	10,91	10,23	12,77	12,61	14,05	17,01	17,31
$n\text{-}C_4H_{10}$	10,18	5,93	5,36	4,93	6,12	6,13	6,82	8,68	9,03
$i\text{-}C_4H_{10}$	0,85	0,33	0,27	0,26	0,31	0,29	0,33	0,48	0,48
$i\text{-}C_4=$	2,05	2,86	2,72	2,50	2,66	1,97	2,20	1,40	1,38
$t\text{-}2\text{-}C_4=$	4,10	5,72	5,17	4,26	4,43	3,66	3,45	2,10	2,06
$c\text{-}2\text{-}C_4=$	2,46	3,81	3,54	2,75	2,95	2,25	2,20	1,40	1,38
$n\text{-}C_5$	6,85	5,31	4,90	3,86	3,67	4,70	4,84	5,69	5,90
$i\text{-}C_5$	1,05	0,41	0,70	0,32	0,31	0,36	0,40	0,60	0,60
Total C_5+	7,90	20,87	29,86	30,96	29,46	31,88	26,35	21,07	20,42
$C_2=/C_2$ totaux	2,17	8,34	16,50	4,93	5,26	4,21	3,23	1,50	1,46
$C_3=/C_3$ totaux	24,14	47,26	52,68	43,53	28,23	32,68	29,50	14,10	12,98
$C_4=/C_4$ totaux	43,81	66,46	67,00	64,72	60,98	55,13	52,30	34,28	33,63
TEST # 7									
CH_4	24,69	21,14	21,31	24,09	23,92	25,78	24,70	28,54	27,10
C_2H_4	1,00	1,30	0,81	0,56	0,43	0,32	0,29	0,0	0,0
C_2H_6	16,12	12,54	12,43	13,73	13,96	14,30	13,69	15,67	15,02
C_3H_6	9,02	10,40	7,94	6,68	5,54	5,04	4,43	1,16	1,11
C_3H_8	16,21	10,90	11,67	13,66	14,68	15,36	15,28	20,13	19,23
$n\text{-}C_4H_{10}$	8,31	5,39	5,69	6,69	7,20	7,62	7,71	11,12	10,62
$i\text{-}C_4H_{10}$	0,59	0,45	0,42	0,46	0,45	0,44	0,40	0,80	0,77
$i\text{-}C_4=$	2,58	2,82	2,44	2,23	1,95	1,89	1,72	0,90	0,86
$t\text{-}2\text{-}C_4=$	5,16	5,63	4,47	4,01	3,69	3,36	3,24	1,29	1,11
$c\text{-}2\text{-}C_4=$	3,44	3,90	3,05	2,67	2,40	2,10	1,91	0,78	0,74
$n\text{-}C_5$	6,63	3,90	4,70	5,16	5,58	5,40	5,39	6,82	6,51
$i\text{-}C_5$	1,10	0,56	0,52	0,57	0,56	0,54	0,49	0,83	0,79
Total C_5+	12,89	25,54	29,76	25,22	25,79	23,81	26,64	19,59	23,43
$C_2=/C_2$ totaux	5,85	9,39	6,10	3,90	3,02	2,16	2,05	0,0	0,0
$C_3=/C_3$ totaux	35,76	48,83	40,48	32,86	27,39	24,72	22,48	5,47	5,47
$C_4=/C_4$ totaux	55,66	67,91	61,99	55,47	51,23	47,73	45,85	19,96	19,26

FIG. 17:OLEFINICITE

ESSAIS #6 & #7

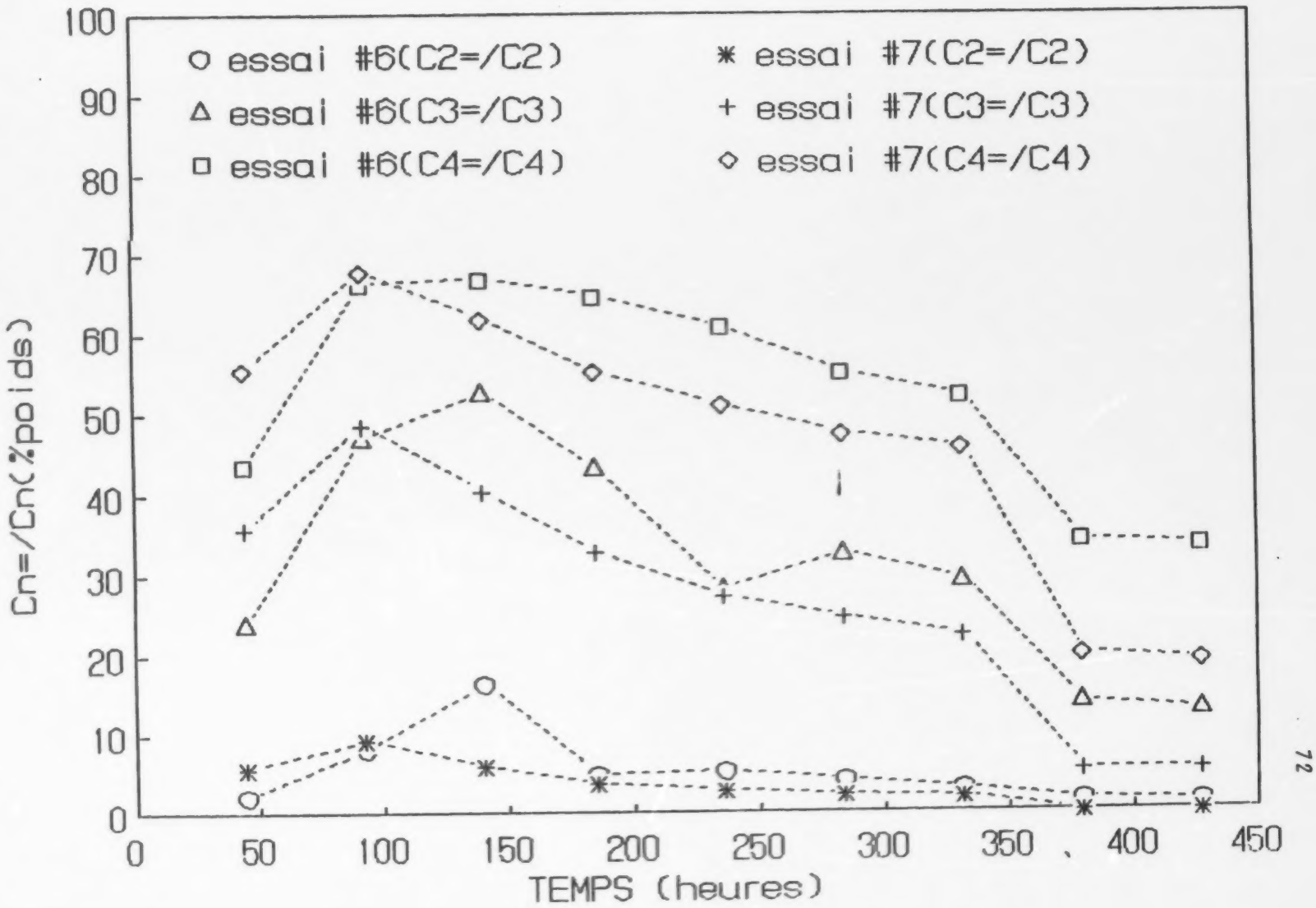
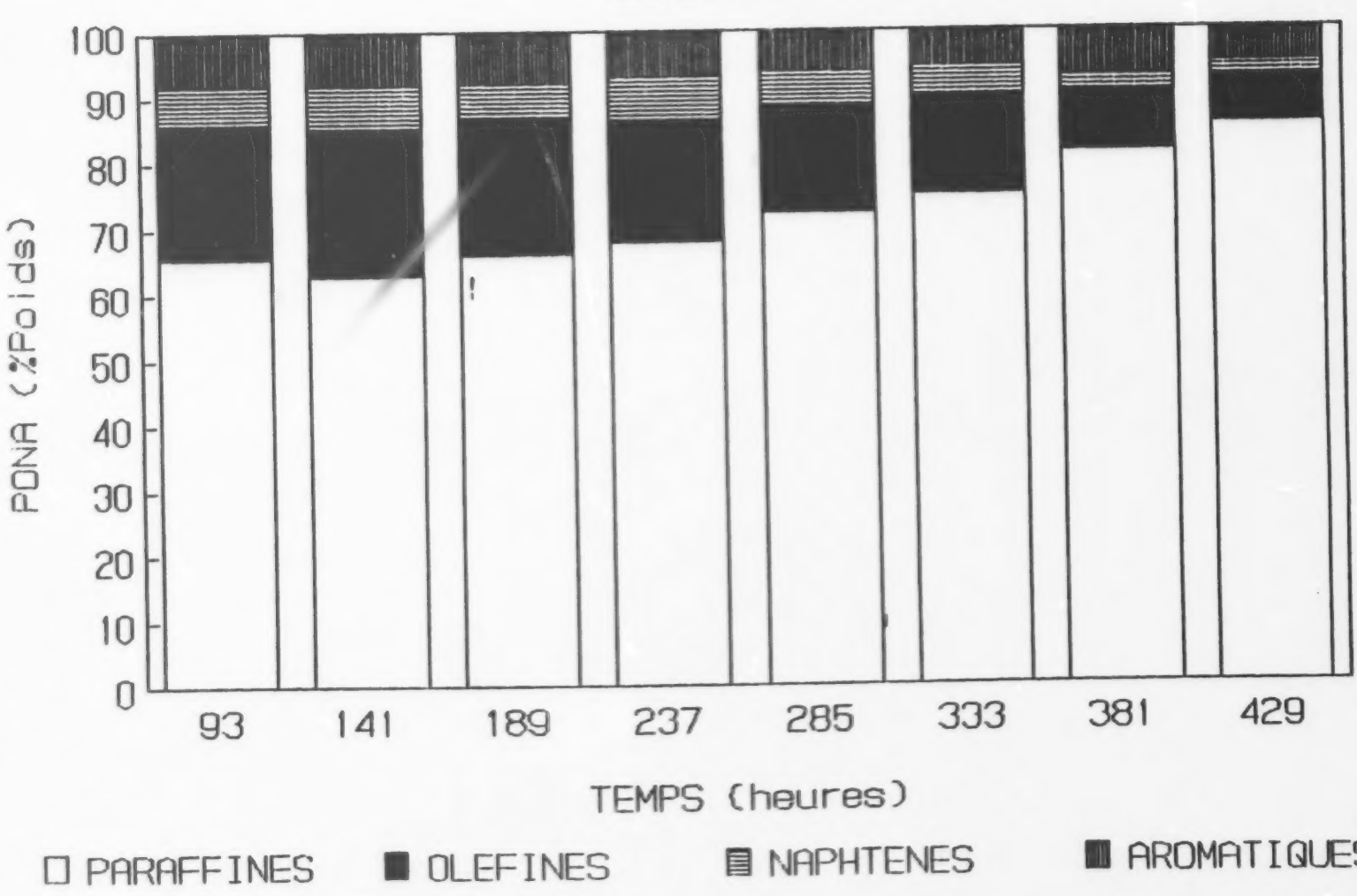
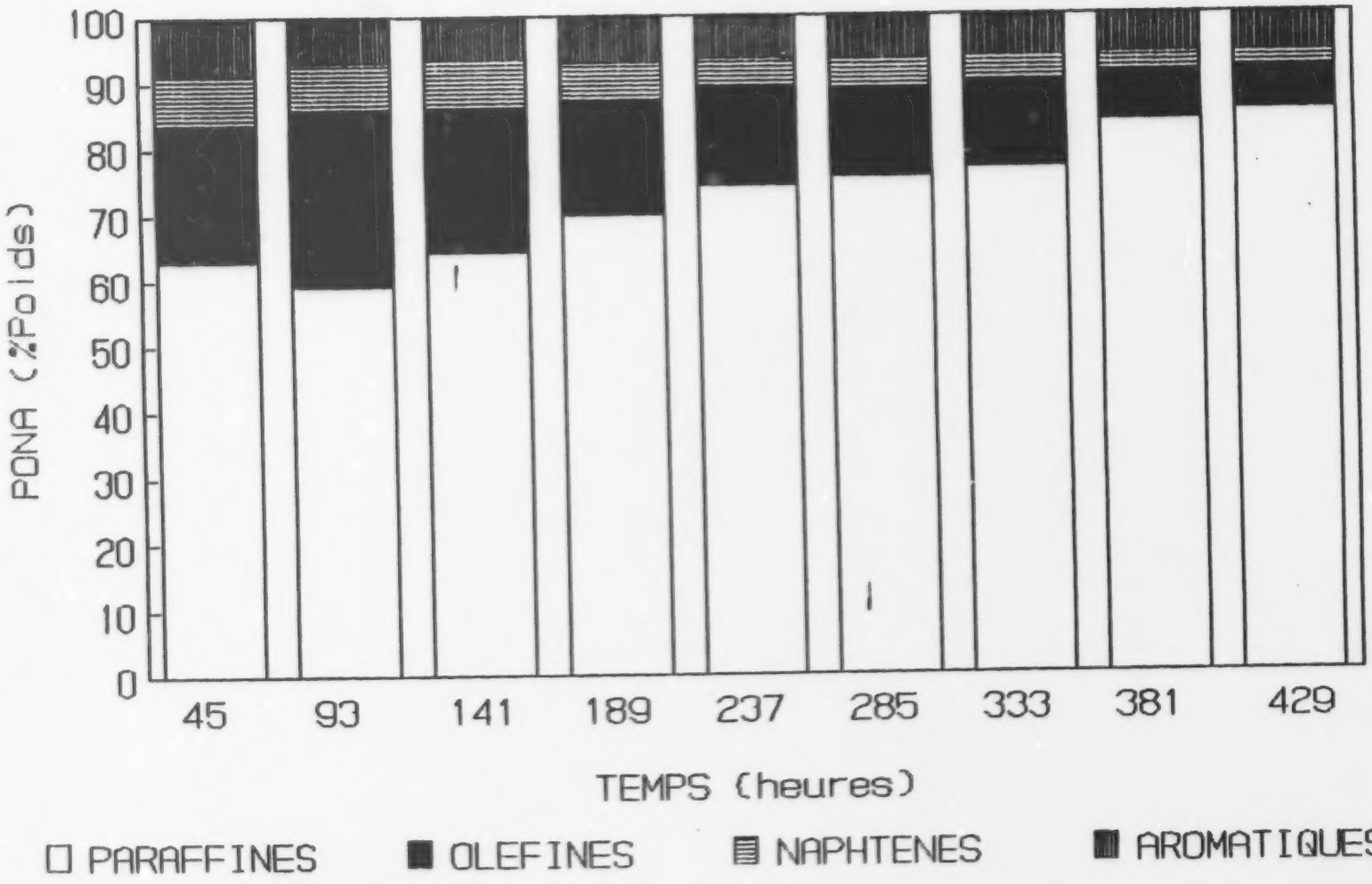


FIG. 18: PONA VS TEMPS



N.B.:A partir de 381 heures:ratio H2/CO=1.5

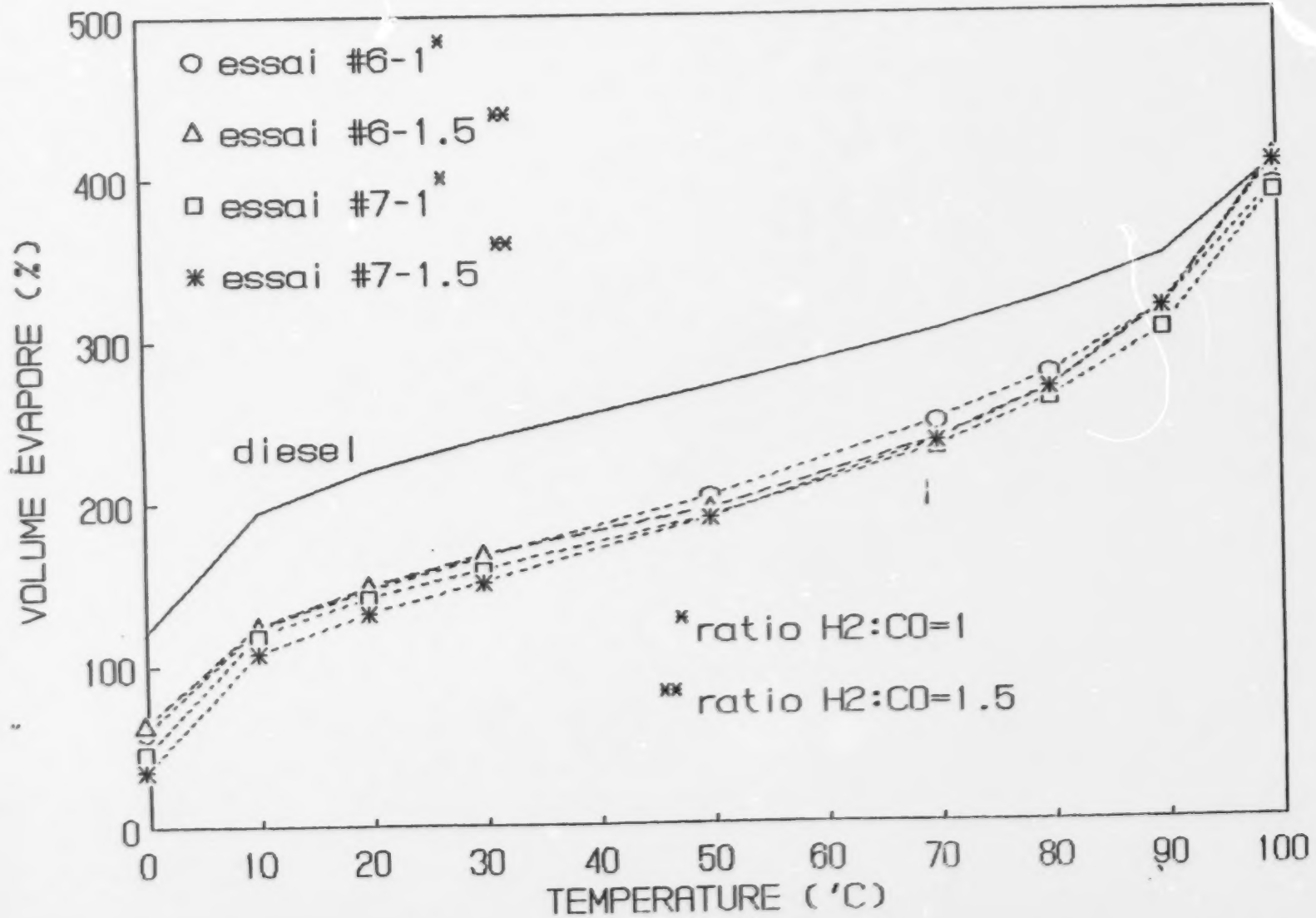
FIG. 19: PONA VS TEMPS



N.B.:A partir de 381 heures: ratio H2/CO=1.5

FIG. 20: PROFIL DE DISTILLATION

ESSAI #6 & #7



On présente aux Tableaux XVIII et XIX la distribution des produits hydrocarburés et à la Figure 11 l'oléfinicité de la réaction en fonction du temps pour les tests #6 et #7 respectivement. On peut noter à la Figure 11 que l'oléfinicité à 260°C (test #6) est passablement plus élevée que celle de 275°C (test #7). Lorsque le rapport H_2:CO de la charge gazeuse passe de 1,0 à 1,5, l'oléfinicité accuse une diminution appréciablement. On note également que l'oléfinicité augmente en fonction du nombre de carbone et qu'elle semble se stabiliser après 300 heures d'opération.

TABLEAU XXI

Coupes d'hydrocarbures

	TEST #6		TEST #7		DIESEL
Température, °C	260	260	275	275	-
Rapport H : CO	1,0	1,5	1,0	1,5	
% Vol. évaporé à 126°C-	12	12	13	22	0
% Vol. évaporé entre 126°C et 395°C	86	88	87	78	100

TABLEAU XXII

Rapport essence:diesel

	TEST #6		TEST #7		DIESEL
Température, °C	260	260	275	275	-
Rapport H_2:CO	1,0	1,5	1,0	1,5	
% Vol. essence évaporé 205°C -	47	54	53	60	10
% Vol. diesel évaporé 205°C et 395°C	52	45	46	39	90
% Vol. évaporé à 395°C	MOINS QUE 2 % DANS TOUS LES CAS				
Rapport volumique essence:diesel	0,9	1,2	1,15	1,45	

En se référant au Tableau XXII, on peut constater que, un rapport H_2:CO de 1,0 favorise mieux la production du diesel que celui de 1,5 lorsque le rapport passe de 1,0 à 1,5. En d'autres mots, on note une nette tendance vers la production d'hydrocarbures moins légers à teneurs en oléfines beaucoup réduites et en paraffines sensiblement accrues. On note également que la sélectivité vis-à-vis du diesel à 260°C est plus élevée que celle à 275°C, ce qui indique donc qu'une différence de température de seulement 15°C peut influencer considérablement sur les caractéristiques des produits hydrocarburés. Donc, de façon générale, l'emploi d'une température de synthèse aussi basse que possible est tout indiqué pour favoriser l'obtention de produits aux poids moléculaires élevés tels que le distillat moyen et la cire.

4.1.7 Essai no 8: Catalyseur CL-13MC à base de magnétite de commerce

L'essai no 8 a été réalisé avec un catalyseur, ci-après désigné comme CL-13MC, préparé à partir d'une magnétite de commerce de la National Pottery. Le but principal de cet essai était de comparer sa performance à celle de la magnétite nickelifère dérivée des rejets des mines d'amiante (voir essai no 7). Les résultats de ces deux essais sont présentés respectivement aux Tableaux XI et XII. Une interprétation comparative de ces résultats nous a permis de faire ressortir les points saillants suivants:

. le catalyseur à base de magnétite de commerce, CL-13MC, mis en oeuvre depuis 299 heures a accusé un taux de conversion de gaz de synthèse supérieur à celui du catalyseur à base de la magnétite nickelifère, soit 88,55% vs ca 50%. Ce meilleur taux de conversion s'est traduit par une sélectivité supérieure vis-à-vis les hydrocarbures totaux, soit 19,59% vs ca 11,3%. Parmi les facteurs qui auraient pu contribuer à cette différence dans le comportement de ces deux catalyseurs, on pourrait mentionner les faits suivants:

- les poids de CL-13MC et CL-13 utilisés étaient 12,37 g et 8,10 g respectivement;

- on note que le taux de conversion est toujours plus élevé sur la magnétite de commerce que sur la magnétite nickelifère;

- à volumes égaux, le CL-13MC possède un nombre supérieur de sites actifs par rapport à celui du CL-13, compte tenu du fait que la densité apparente de la magnétite de commerce soit plus élevée que celle de la magnétite nickelifère (3,543 g/mL vs 2,05 g/mL). Signalons que les différentes vitesses spatiales utilisées ($250\ h^{-1}$ pour l'essai no 7 et $264\ h^{-1}$ pour l'essai 8) ne devraient influer que légèrement sur le taux de conversion du gaz de synthèse avec le gaz de synthèse des sites actifs;

- la surface effective de contact entre le gaz de synthèse et les sites actifs de la magnétite nickelifère serait inférieure à celle du CL-13MC compte tenu de la présence de fibres d'amiante tenances associées à la magnétite nickelifère. Les fibres d'amiante ne sont pas catalytiquement actives dans la synthèse Fischer-Tropsch.

Comme on peut le constater à la figure 21, c'est principalement au niveau de la sélectivité vis-à-vis du gaz carbonique et de l'eau que les deux catalyseurs se distinguent. En ce qui concerne la sélectivité vis-à-vis du gaz carbonique, celle du CL-13MC est presque trois fois plus élevée que celle du CL-13 (61% vs 22%). Ceci semble démontrer l'activité supérieure de la magnétite de commerce quant à la réaction d'eau à gaz par laquelle la majeure partie du gaz carbonique est produite.

FIG. 21:REACTION EAU A GAZ

SUR MAGNETITE NICKELIFERE (CL-13)
ET MAGNETITE DE COMMERCE (CL-13MC)

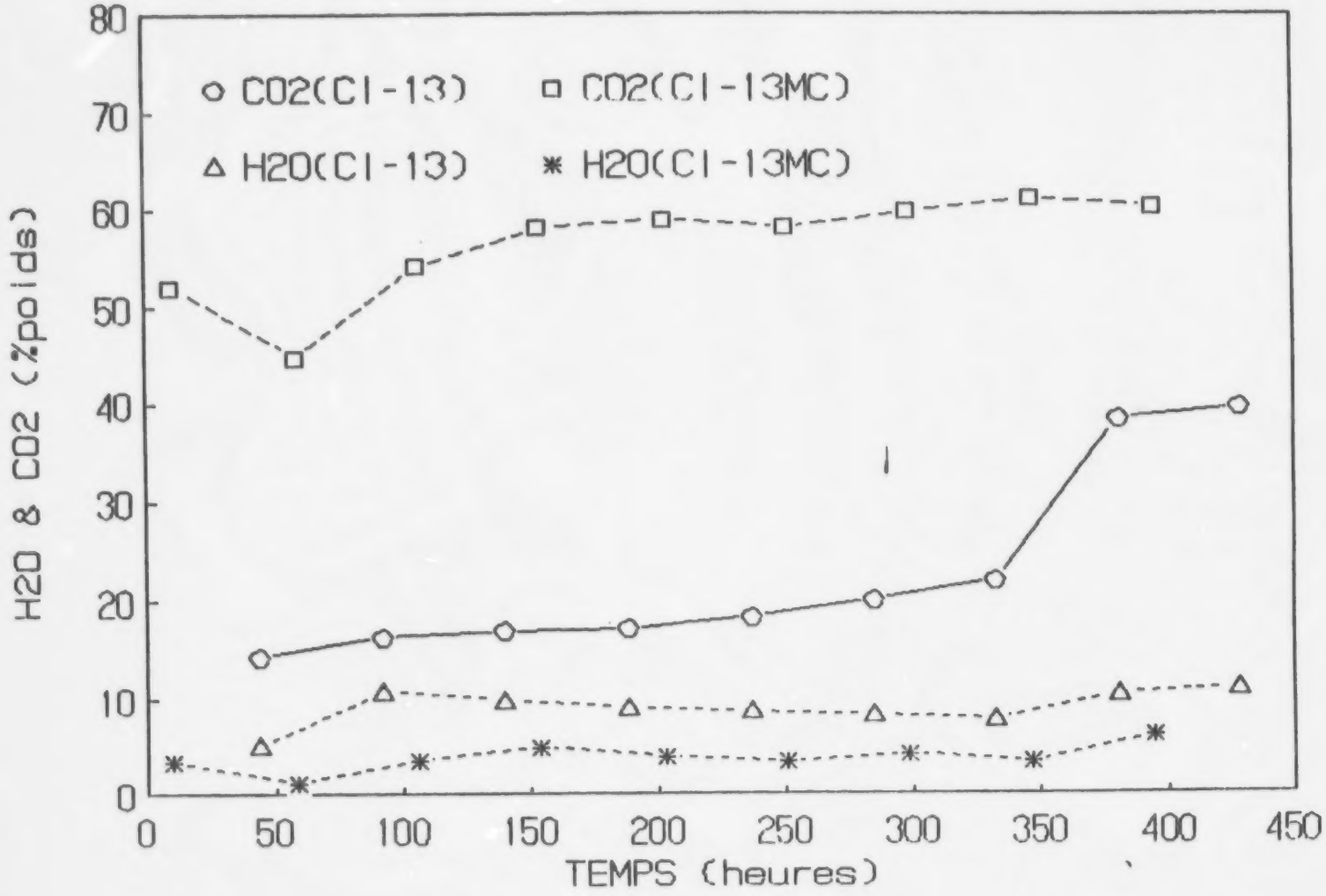
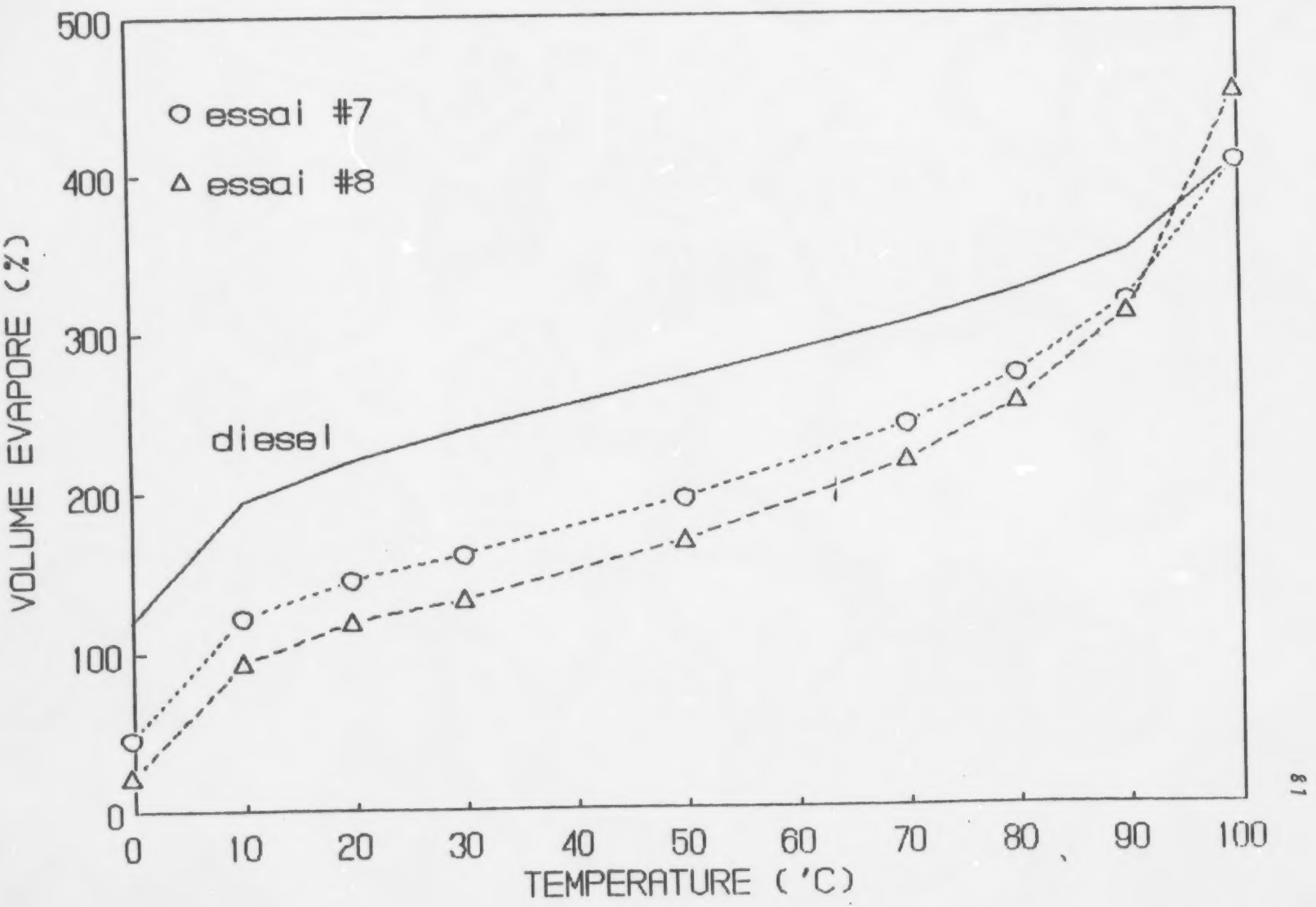


FIG. 22: PROFIL DE DISTILLATION

ESSAI #7 & #8



Les sélectivités du CL-13MC vis-à-vis les hydrocarbures en C_1 à C_4 et en C_5^+ sont demeurées plus élevées dans le temps que celles du CL-13 à base de la magnétite nickelifère, soit 15,77% vs 9,25% et 3,82% vs ca 2%.

Les résultats d'analyses PONA (Paraffines, Oléfines, Naphtènes et Aromatiques) indiquent que la magnétite nickelifère donne des produits qui renferment plus de composés aromatiques que ceux produits sur la magnétite de commerce, bien que les teneurs en aromatiques se soient révélées basses (5 à 6% vs 2 à 3%).

Le Tableau XXIII consigne les résultats obtenus de la distillation simulée. On les présente aussi graphiquement dans la figure 22.

TABLEAU XXIII

Distillation simulée

Gamme de points d'ébullition (°C)	CL-13 % Volume	CL-13MC % volume	DIESEL % volume
Point initial à 200°	52	64	13
200° à 407°	47	31	87
407°+	1	5	0

Selon ces résultats, la production de diesel est mieux favorisée sur le CL-13 que sur le CL-13MC. On remarque que ces deux catalyseurs donnent des hydrocarbures liquides dont au moins 50% du volume est constitué par l'essence ou naphte léger.

Dans le but d'accroître l'activité du CL-13, il serait nécessaire d'enlever les fibres d'amiante tenaces par un traitement chaud à l'acide fort afin d'effectuer la destruction de ces fibres. Un broyage du concentré magnétique précédent ce traitement faciliterait l'enlèvement ou la destruction de ces fibres.

A la lumière des résultats obtenus, il n'y a aucun doute que la magnétite de commerce est supérieure à la magnétite nickelifère/amiante en tant que catalyseur pour la réaction d'eau à gaz. Cette activité trop élevée conduit à une perte de carbone fortement élevée. Par contre, la magnétite nickelifère possède une activité modérée conduisant ainsi à une perte raisonnable de carbone. La magnétite nickelifère favorise la production des hydrocarbures à caractère beaucoup moins oléfinique que ceux produits avec la magnétite de commerce (ca 13,37% v/s ca 20,92%), ce qui pourrait constituer un avantage au niveau de la susceptibilité de formation de gomme dans le produit liquide. Le CL-13 ainsi que le CL-13MC peuvent être employés surtout pour la conversion de gaz de synthèse riche en monoxyde de carbone compte tenu de leurs activités quant à la réaction eau à gaz.

4.1.8 Essai no 9: Effet d'oxydation du catalyseur à hautes températures

Des études antérieures menées principalement par Teichner et son équipe (28) ont démontré que l'activité des catalyseurs au fer déposé sur des aérogels de silice croît considérablement lorsqu'ils sont préalablement traités dans une atmosphère d'oxygène à hautes températures.

Cette constatation s'explique par le fait que l'entité active dans la synthèse Fischer-Tropsch serait la magnétite qui semble-t-il de loin plus active que le fer réduit. Ce dernier aurait beaucoup plus de tendance à se désactiver en raison de sa plus grande susceptiblité à former le carbone inerte ou inactif. Par contre, la magnétite prélevée du réacteur après l'expérimentation n'a pas été carburée mais qu'il renfermait que très peu de carbone inactif. Le mécanisme de la réaction Fischer-Tropsch impliquerait un système oxydo-réducteur, Fe_2O_3/Fe_3O_4, par lequel le monoxyde de carbone est dissocié selon les équations suivantes:

$$Fe_2O_3 + (CO + H_2) \rightarrow Fe_3O_4 + CO_2 + H_2O$$

$$2Fe_3O_4 + CO \rightarrow 3\ Fe_2O_3(S) + C\ (actif)$$

$$C(actif) + H_2 \rightarrow -CH_2-$$

D'autres chercheurs comme Manning et Reid (29) ont également rapporté que le dépôt de carbone ne se produit pas sur la magnétite et le carbure de fer.

C'est donc dans ce contexte que nous nous sommes proposés de réaliser l'essai no 9 en soumettant le CL-13 à une préoxydation à hautes températures selon les procédures suivantes:

. poids de catalyseur (CL-13)	9,44 g
. volume du lit catalytique	8 mL

a) réduire la température du catalyseur à 400°C pendant 15 à 24 heures dans un courant d'hydrogène dont la vitesse spatiale volumique est fixée à 1000 h^{-1};

b) épurer le réacteur avec de l'hélium pendant 2 heures tout en maintenant la même température, soit 400°C;

c) introduire, à une vitesse spatiale volumique de 1000 h^{-1} et à la même température, de l'oxygène pour une durée de 5 heures;

d) épurer à nouveau le lit catalytique avec de l'hélium pendant deux heures;

e) abaisser la température à 275°C;

f) débuter la synthèse en opérant le catalyseur à 275°C sous une pression totale de 1020 kPa et en employant un gaz de synthèse dont le rapport H_2:CO est 1. La vitesse spatiale volumique est maintenue à 250 h^{-1}.

Durant l'addition de l'oxygène, la température du lit catalytique s'est subitement mise à monter très rapidement et, par conséquent, a dépassé la limite enregistrable du lecteur de température, soit 500°C.

Les résultats de cet essai sont présentés au Tableau XII. Durant 107 heures d'essai sous les conditions de travail données dans ce tableau, la conversion totale du gaz de synthèse était très basse, soit environ 8%. On note à nouveau que la conversion de l'hydrogène était toujours plus élevée que celle du monoxyde de carbone,

ce qui est l'inverse de ce qui se produit sur la magnétite. La production d'hydrocarbures en C_5^+ était presque négligeable, compte tenu du faible taux d'activité catalytique qui serait attribuable à deux facteurs: le premier facteur est le niveau peu élevé de transformation de l'hématite en magnétite et fer qui est affecté par les rapports H_2O/H_2 et CO_2/CO. Il est donc plausible de penser que la durée de l'essai, soit 107 heures, n'était pas suffisante pour atteindre le régime stationnaire. Quant au deuxième facteur, il s'agit de l'effet nuisible de l'élévation brusque de la température à une valeur supérieure à 500°C sur le catalyseur au niveau de la modification des phases cristallines et de la dimension des cristallites.

Compte tenu de ce qui précède, on a donc retraité le catalyseur avec de l'hydrogène à 400°C pendant 24 heures avant de procéder aux réactions de synthèse sous les conditions de travail décrites précédemment (voir Tableau XII, essai no 9A). Suivant la réduction par de l'hydrogène, le taux de conversion du gaz de synthèse a accusé une très forte augmentation en passant de 8% à 39,5%, ce qui représente une hausse de 500%. Ce taux de conversion grandement améliorée s'est avéré inférieur à celui de l'essai no 7 durant lequel le même catalyseur n'ayant pas été pré-oxydé fut testé, soit 39,54% vs 53,12%. De plus, comparativement aux résultats obtenus du catalyseur n'ayant pas subi une étape de pré-oxydation avec ceux obtenus du catalyseur pré-oxydé, on est porté à croire que la pré-oxydation du catalyseur a eu pour effets:

. d'augmenter le rapport ratiométrique $(C_1-C_4)/C_5^+$ de 4,8 à 10,8 ce qui représente une hausse supérieure à 200%;

. de diminuer considérablement la sélectivité vis-à-vis des hydrocarbures liquides;

. de diminuer légèrement la sélectivité vis-à-vis du CO_2 et de l'eau.

A la lumière de ce qui précède, on peut donc conclure que la pré-oxydation de la magnétite nickelifère non-supportée ne sert qu'à diminuer très fortement son activité catalytique, ce qui va à l'encontre de ce qui se produit sur le fer pré-oxydé sur des aérogels de silice. De plus, la réduction dans un courant d'hydrogène de la magnétite nickelifère pré-oxydée qui est transformée déjà en hématite tend à favoriser de façon substantielle la sélectivité globale vis-à-vis les hydrocarbures en C_1 à C_4 aux dépends des hydrocarbures liquides. Donc, les conclusions tirées des études sur le fer pré-oxydé supporté sur des aérogels de silice ne semblent guère applicables aux catalyseurs non-supportés à base presque exclusive de fer lorsqu'ils sont prétraités dans un courant d'oxygène à températures élevées et ce, au niveau de l'activité catalytique. Cependant, en ce qui touche les phases catalytiquement actives, il semble selon les résultats d'analyses radiocristallographiques, qu'elles sont constituées par le fer et le magnétite.

4.1.9 Détermination minéralogique par diffraction des rayons-X

Les échantillons des catalyseurs prélevés du réacteur au terme des essais nos, 7, 8 et 9 ont fait l'objet d'analyses par diffraction des rayons-X dans le but de déterminer la nature des phases minéralogiques. Nous présentons au Tableau XXIV les résultats obtenus.

TABLEAU XXIV

Analyses radiocristallographiques des catalyseurs usés

	CL-13/* ESSAI no 7	CL-13MC** ESSAI no 8	CL-13/*** ESSAI NO 9
Phases majeures	Magnétite, fer	Magnétite	Magnétite, fer
Phases secondaires	---	---	Fer
Phases mineures	Serpentine	Graphite Composé inconnu	Composé inconnu

*: Catalyseur à base de magnétite nickelifère.
**: Catalyseur à base de magnétite de commerce fournie par la Pottery House.
***: Catalyseur à base de magnétite ayant subi un prétraitement à l'oxygène.

Ces résultats fort intéressants nous indiquent que:

. les catalyseurs employés lors des essais no 7 et 9 étant les mêmes, la pré-oxydation en présence d'un courant d'oxygène du catalyseur à hautes températures (500°C +) semble avoir complètement détruit la structure cristalline de la serpentine et rendu plus difficile la réduction de la magnétite en fer, étant donné que celui-ci ne constitue qu'une phase secondaire du catalyseur usé. Notons que les phases majeures du catalyseur n'ayant pas subi une étape de pré-oxydation sont la magnétite et le fer;

. malgré une étape de réduction à 400°C pendant 24 heures dans un courant d'hydrogène, les phases majeures des trois catalyseurs usés sont constituées par la magnétite. Ceci nous amène donc à penser que le déroulement de la réaction Fischer-Tropsch est tout à fait possible sur la magnétite qui semble être une entité catalytiquement active dans une telle réaction. De plus, il n'est pas surprenant de noter les activités remarquables de ces catalyseurs dans la réaction d'eau à gaz. Nous signalons en passant qu'au terme de chacun des essais les catalyseurs maintenaient encore leurs activités dont les tendances étaient plutôt vers la hausse;

. l'observation selon laquelle le catalyseur (essai no 9) était relativement peu actif dans la synthèse Fischer-Tropsch peut être expliquée par le fait qu'au tout début de la réaction de synthèse, la phase majeure était constituée par l'oxyde ferrique (Fe_2O_3)

dont la transformation en magnétite serait lente de sorte que très peu d'activité catalytique au niveau de la synthèse a été observée, compte tenu surtout de la courte durée de l'essai (107 heures). Lorsque le catalyseur fut traité in situ dans un courant d'hydrogène selon les procédures usuelles, son activité s'est accrue énormément. Ceci serait attribuable à la réduction accélérée du Fe_2O_3 en Fe_3O_4 principalement et en fer;

. l'absence du fer élémentaire dans le catalyseur usé employé dans l'essai no 8 démontre donc que la synthèse Fischer-Tropsch est également possible sur la magnétite seule, ce qui va à l'encontre des notions largement acceptées dans le milieu scientifique selon lesquelles l'entité active dans la synthèse Fischer-Tropsch sur les catalyseurs à base de fer fondu serait le fer élémentaire lui-même sur lequel le CO est dissocié pour donner le carbone actif qui réagit avec l'hydrogène pour donner les hydrocarbures. Quant à la magnétite, elle serait le produit de l'oxydation du fer durant la synthèse Fischer-Tropsch dans laquelle elle ne participait pas. Sa présence signalerait plutôt un certaine désactivation du catalyseur, contrairement à ce qu'ont soutenu Teichner et son équipe.

4.1.10 Susceptibilité à la formation de dépôt de carbone

Nous présentons au Tableau XXV les résultats du dosage de carbone total dans les échantillons des catalyseurs qui ont fait l'objet des tests. Préalablement, aux analyses au moyen d'un four "LECO" muni d'un détecteur à infrarouge, chacun des catalyseurs usagés a été broyé dans le but d'obtenir des échantillons aussi homogènes que possible et ensuite séché dans une étuve maintenue à 110°C.

Selon les valeurs calculées au Tableau XXI, il appert que le taux de dépôt de carbone sur les catalyseurs dépend de la température à laquelle ils sont opérés. A titre d'exemple, on note que le pourcentage du CO converti en carbone à 260°C est 0,782 alors qu'il est 0,288° à 275°C et 0,172° à 300°C. Dans la formulation d'une telle remarque, nous avons ignoré la présence possible de cire emprisonnée dans les pores du catalyseur. Outre les carbures de fer (Haag et Cementite), le carbone peut aussi se trouver sous forme de carbonates de fer, nickel, etc. Les résultats semblent démontrer le contraire de ce qui se produit chez les catalyseurs de craquage dont la susceptibilité à la cokéfaction est intimement associée à la température et l'acidité.

TABLEAU XXI

Teneurs en carbone total dans les catalyseurs usagés

ESSAIS	NO 4	NO 5	NO 6	NO 7	NO 8	NO 9
Poids de catalyseurs	10,03	12,55	8,25	8,10	12,37	9,44
Durée (h)	279	279	429	429	395	263
Température (°C)	275	300	260	275	275	275
Taux de conversion du CO (% poids)	48,3	86,64	40,10	45,97 (75,85)*	88,45	11,1 (40,81)*
Vol. d'input du CO (L)	334,8	334,8	442,73	453,02	402,9	263
Poids total du CO (g)	418,50	418,50	553,41	566,28	503,63	335,33
Poids du CO converti (g)	202,14	362,59	221,92	202,08 96,11	445,44	15,14 81,17
% carbone sur catalyseur	4,34	2,13	8,80	4,55	5,56	2,49
Poids de carbone sur catalyseur (g)	0,4353	0,2673	0,7436	0,369	0,688	0,2350
% CO converti en C	0,50	0,172	0,782	0,288	0,360	0,569

* Valeurs obtenues à la suite des changements dans les conditions de travail.

5.0 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

5.1 Bref rapport de travaux effectués et conclusions

Dans le cadre de ce projet dont l'objectif premier a été d'étu[illegible] l'application de la magnétite nickelifère à la synthèse Fischer-Tropsch, nous avons effectué les travaux décrits dans les chapitres précédents et nous donnons ci-après les conclusions qui s'imposent.

5.2 Caractérisation des résidus des mines d'amiante et préparation du CL-13

Selon les résultats obtenus, les résidus d'amiante provenant de la National Mines des Cantons de l'Est du Québec sont constitués d'antigorite (type rocheux), de chrysotile (type fibreux), de brucite, de magnétite et de quartz. Lorsque l'antigorite est le constituant majeur de ces résidus, il est nécessaire de maximiser le taux de magnésie lixiviable en activant les résidus par calcination à des températures voisines de 600°C, compte tenu du fait que l'antigorite non-calciné est difficilement décomposable par l'acide minéral fort. La chrysotile est, par contre, facilement décomposée par l'acide fort, ce qui rend donc sa calcination facultative. Lorsque les résidus sont chauffés graduellement à températures croissantes jusqu'à 1000°C, un changement minéralogique profond se produit. Le matériau de départ constitué principalement par la serpentine, la brucite et la magnétite est alors transformé en un mélange de périclase, forstérite, enstatite, quartz et hématite.

Dans un tel cas, il est nécessaire d'effectuer la calcination à des températures voisines de 600°C sans qu'elle soit prolongée indûment de façon à minimiser, dans la mesure du possible, l'oxydation de la magnétite en hématite. En promouvant le taux de lixiviation de la magnésie, la calcination favorise d'emblée la libération de la magnétite nickelifère de la matrice de la serpentine et facilite sa séparation par voie magnétique lors d'une étape subséquente.

Il est tout à fait important de noter que la méthode employée pour la séparation de la magnétite des résidus d'amiante est intimement reliée à un procédé mis au point au CRIQ et qui est fondé sur la neutralisation des résidus d'amiante par des acides industriels usés, en l'occurence les acides sulfurique, nitrique et fluohydrique dans le but d'assainir l'environnement. Le produit à valeur ajoutée résultant de ce prodédé est la magnésie commercialisable tandis que la magnétite nickelifère n'est considérée actuellement que comme un produit potentiellement exploitable commercialement. C'est donc dans ce contexte que nous avons entrevu la possibilité d'exploiter, comme catalyseur, la magnétite nickelifère provenant des rejets des mines qui sont non seulement polluants mais cancérigènes.

Le concentré magnétique à pureté élevée que nous avons préparé renferme une teneur en magnétite nickelifère d'environ 72% poids (équivalente à 52% Fe) telle que déterminée par thermogravimétrie.

Notons que la séparation d'un concentré magnétique directement des résidus d'amiante finement broyés peut être également accomplie par voie sèche au moyen d'un

électro-aimant puissant. Afin d'obtenir un concentré magnétique qui soit dans la mesure du possible exempt d'impuretés du moins à la surface des particules, il s'avère important de le traiter ultérieurement avec un acide fort à des températures voisines de 100°C pour décomposer ces impuretés qui sont dans la plupart des cas des fibres et de la silice. Rappellons que la présence de fibres à la surface des particules diminue l'aire effective de contact de la charge gazeux/fer, ce qui se traduit par une réduction dans l'activité du catalyseur.

Selon les procédures d'obtention de la magnétite nickelifère que nous avons employées, il est possible de séparer à partir de 2 kg de résidus d'amiante au moins 70 g d'un concentré magnétique, ce qui représente un taux de séparation d'environ 44,3% poids. Ce chiffre a été calculé en supposant que les résidus d'amiante renferment en moyenne une teneur en magnétite de 7,9% poids. Ce taux pourrait être amélioré en effectuant la lixiviation sous des conditions plus sévères au niveau de la concentration de l'acide utilisé et de la température et de la façon dont l'opération est reliée, c'est-à-dire en vase clos ou ouvert.

Comme on devait s'y attendre, le contenu en fer dans la magnétite de commerce était beaucoup plus grand que celui dans la magnétite nickelifère en raison des impuretés inhérentes dans celle-ci. On note aussi que la magnétite nickelifère renferme presque 1% de chrome, lequel peut promouvoir l'activité du catalyseur vis-à-vis de la réaction d'eau à gaz et agir comme promoteur structural. Notons que les catalyseurs industriels

employés pour la réaction d'eau à gaz à températures élevées sont constitués par le fer et le chrome. La présence de la magnésie en concentration substantielle dans le concentré magnétique n'est pas recommandable du fait qu'elle tend à diminuer l'activité catalytique lorsqu'on la compare à d'autres oxydes comme ceux de l'aluminium et du silicium. Une petite quantité de magnésium serait cependant importante pour limiter la formation de cire. Lors de la préparation du CL-13, l'aluminium, le chrome, la silice et le potassium ont été ajoutés. L'ajout d'aluminium servirait à remplir les fonctions acides (à l'opposé de la magnésie) et à agir comme promoteur structural. D'autre part, l'ajout du potassium sert à accroître l'activité catalytique tout en promouvant la production de produits hydrocarburés plus lourds et d'alcools et des cétones et en réduisant de façon substantielle la sélectivité vis-à-vis du méthane. De plus, il servirait à augmenter l'oléfinicité de la réaction. Le potassium agit donc comme un promoteur chimique de premier choix dans la synthèse Fischer-Tropsch surtout lorsque les produits cibles sont le diesel et la cire. Lorsque la concentration des oxydes acides comme ceux du silicium et d'aluminium s'accroît, il est nécessaire d'augmenter la quantité de potassium ajoutée étant donné que le potassium est séquestré par ces oxydes.

En guise de conclusion, nous pouvons dire qu'il est très facile par voies humide et physique de séparer un concentré magnétique des rejets des mines d'amiante. Cependant, les procédures employées dans le cadre de ce projet devront être améliorées de façon à maximiser le taux de séparation de la magnétite nickelifère et dans le but d'obtenir une magnétite qui soit aussi pure que

possible; il sera donc nécessaire d'augmenter la concentration d'acide de manière à décomposer chimiquement les fibres tenaces recouvrant la surface de la magnétite. La séparation par voie sèche au moyen d'un électro-aimant serait économiquement plus attrayante si on ne voulait qu'extraire la magnétite nickelifère seulement.

5.3 Préactivation du catalyseur

En se basant sur les résultats d'analyses radiocristallographiques des catalyseurs usagés, on peut émettre l'hypothèse que le fer élémentaire et la magnétite constituent les sites actifs de la synthèse Fischer-Tropsch. Des phases mineures ou en traces dont les identités n'ont pas pu être identifiées avec certitude ont été décelées. Il est probable qu'elles soient les divers carbures de fer.

Lors de la réaction, les rapports H_2O/H_2 et CO_2/CO peuvent atteindre des valeurs suffisamment élevées pour permettre l'oxydation du fer métallique et les carbures de fer en magnétite. Anderson et al. (30) ont suggéré il y a plus de trente-cinq (35) ans qu'en raison de la résistance diffusionnelle, seule la couche externe ayant 0,1 mm d'épaisseur, du grain du catalyseur serait active dans la synthèse Fischer-Tropsch opérant au-dessous de 280°C. Cette couche qui est réduite et carburée lors de la réaction recouvre le grain du catalyseur lequel en présence d'excès d'eau et CO_2 est intérieurement oxydé en magnétite. L'oxydation du fer a donc lieu à l'intérieur du grain de catalyseur et se dirige progressivement vers la surface.

Selon Anderson (31), les catalyseurs au fer renfermant de grandes proportions de support ou charge "inerte" sont généralement peu efficaces dans la synthèse Fischer-Tropsch. De plus, les catalyseurs à base de fer

supporté et très hautement dispersé sont difficiles à préparer. Les travaux antérieurs (32) ont démontré que de tels catalyseurs sont difficiles à réduire complètement. Cependant, ceux qui ont un bas niveau de dispersion peuvent être réduits au fer métallique qui forme alors de grosses cristallites, lesquelles, hélas, ne sont pas désirables dans la synthèse Fischer-Tropsch.

Les résultats obtenus des essais nos 1 et 2 semblent indiquer que:

- l'emploi du gaz de synthèse pour la préactivation de la magnétite nickelifère à des températures voisines de 325°C est à déconseiller en raison du fait que très peu d'activité catalytique a été enregistrée;
- la préactivation devra être effectuée dans un courant d'hydrogène à vitesse spatiale élevée et à des températures égales ou supérieures à 400°C sur une durée qui soit suffisante pour aboutir à un taux de réduction dépassant les 90%. Suivant cette étape de réduction, le catalyseur pourrait alors être carburé ou employé directement pour la conversion du gaz de synthèse

Selon les résultats obtenus sur les activités du CL-13 lors des essais nos 3 et 7, il semble, malgré le fait que les conditions opératoires sous lesquelles il a été préactivé sont couramment employées par d'autres chercheurs, que la durée de l'étape de réduction de 24 à 30 heures que nous avons utilisée se soit avérée insuffisante pour donner un taux de réduction acceptable. Ceci a donc eu pour effet d'activer le CL-13 à un niveau qui, selon nous, n'était pas optimal. Ainsi, faudra-t-il peut être augmenter la durée de réduction par un facteur d'au moins 1,5 pour maximiser l'activité du catalyseur de façon à ce qu'il puisse être appliqué à la réaction Fischer-Tropsch à basses températures qui tendent à favoriser nettement la production du diesel aux dépends de l'essence ou du naphte léger. Selon les données apparaissant dans la littérature (35), le degré de réduction d'oxyde de fer fondu à 450°C après 43 heures

est 90%. Donc, pour conclure, le CL-13 qui peut être considéré comme étant constitué principalement d'un oxyde de fer fondu (magnétite) devrait être réduit à 450°C ou plus sur une durée d'au moins 48 heures pour atteindre un niveau de réduction approchant les 100%.

5.4 Essais des catalyseurs

Nous avons effectué au total neuf essais dont sept étaient relativement de longue durée. Six de ces essais ont été réalisés sur le CL-13 préparé à partir de la magnétite nickelifère naturel alors que l'autre essai a été réalisé sur le CL-13MC préparé à partir de la magnétite de commerce pour fins de comparaison. Selon les résultats d'analyses chimiques de ces deux catalyseurs, leurs compositions chimiques sont qualitativement identiques mais quantitativement différentes surtout au niveau de leurs teneurs en fer, magnésium, silicium, nickel et chrome.

Les essais sur le CL-13 ont porté principalement sur les effets de la vitesse spatiale volumique horaire, du rapport H_2:CO, de la température et de la préoxydation du catalyseur dans un courant d'oxygène à de hautes températures afin d'augmenter son activité et sa sélectivité. Tous les essais se sont déroulés normalement sauf l'essai no 3 lors duquel certaines difficultés au niveau de l'ajustement de la vitesse spatiale volumique horaire ont été rencontrées.

De façon générale, les résultats ont démontré qu'il est tout à fait possible, par un choix judicieux de conditions de travail, de convertir le gaz de synthèse en hydrocarbures liquides à haute teneur en diesel sur des catalyseurs à base de magnétite nickelifère naturelle dérivée des rejets des mines d'amiante québécoises. Les analyses chromatographiques ont permis de mettre en évidence la présence prépondérante de saturés paraffiniques linéaires dans la fraction d'hydrocarbures distillant dans l'intervalle du carburant diesel. Pour une pression totale donnée, la composition de la phase organique dépend dans une large mesure des paramètres opérationnels surtout au niveau de la température, de la vitesse spatiale volumique horaire et du rapport H_2:CO de la charge gazeuse.

5.4.1 Effet de températures

Quant à l'effet de la température, nous avons remarqué que le taux de conversion du CO peut atteindre facilement les 90% à 300°C tandis qu'à 275°C, il est réduit de 40%. Cependant, la sélectivité vis-à-vis des hydrocarbures en C^{5+} à 275°C est appréciablement supérieure de celle à 300°C (31,48% vs 20,98%). Une élévation dans la température de synthèse favorise la production d'hydrocarbures légers. En abaissant la température d'opération de 275°C à 260°C, on note une tendance définitive de déplacement de la courbe de distillation vers celle du diesel, ce qui indique que la production du diesel est favorisée par l'emploi d'une température de synthèse aussi basse que possible mais compatible avec une

activité catalytique acceptable. Par contre, une élévation dans la température tend à promouvoir la formation d'essence et d'hydrocarbures légers aux dépens du diesel et de la cire. De plus, l'oléfinicité de la réaction chute lorsque la température est réduite.

La température influe sur le taux de "cokéfaction" du CL-13. Le taux de formation de carbone est considérablement accrue lorsque la synthèse est réalisée à basses températures. La nature du dépôt sur les catalyseurs usagés n'a pas été investiguée dans le cadre de ce projet. Certes, les six catalyseurs usagés pourraient renfermer le carbone actif, le carbone inactif (graphitique), les carbures ainsi que les carbonates.

Enfin, le taux de la réaction d'eau à gaz augmente de façon considérable lorsque la température est accrue. Il est donc nécessaire d'employer une température qui soit suffisamment basse pour minimiser la perte de carbone sous forme de CO_2 lorsqu'on veut conserver le carbone et rejeter l'hydrogène sous forme d'eau. Bien entendu, cette température devra être telle qu'elle pourra conduire à un taux de conversion du gaz de synthèse acceptable industriellement.

Nous pouvons donc conclure que pour maximiser la production de diesel, il s'avère nécessaire de réaliser la synthèse à une température aussi basse que possible qui permettra un taux de synthèse et un taux de formation de dépôt de carbone acceptables. Pour ce faire, il faut que le catalyseur ait une activité élevée à basses températures d'où l'importance de bien rechercher les conditions optimales de préactivation du catalyseur.

5.4.2 Effet du rapport H_2:CO

Le rapport H_2:CO de l'alimentation gazeuse influe sur la sélectivité vis-à-vis les produits hydrocarburés. La production d'hydrocarbures liquides à 300°C ne semblent pas être favorisée par l'emploi de gaz de synthèse riche en hydrogène, lequel par contre favoriserait la sélectivité vis-à-vis des hydrocarbures totaux au profit surtout des hydrocarbures légers dont la teneur en oléfines est réduite alors que celle en saturée paraffiniques linéaires est accrue.

Selon les résultats obtenus, le rapport H_2:CO de l'input qui au contact du CL-13 conduirait à la meilleure sélectivité vis-à-vis des hydrocarbures liquides serait voisin de 1. Une élévation dans ce rapport ne semble pas influer sur le taux de conversion d'hydrogène mais a pour effet d'accroître celui du CO, le tout étant accompagné par une augmentation dans les sélectivités vis-à-vis de l'eau et du gaz carbonique. De plus, on remarque une baisse dans l'oléfinicité de la réaction.

Les résultats des essais ont démontré clairement que, outre son activité catalytique vis-à-vis la synthèse Fischer-Tropsch, le CL-13 possède également une excellente activité vis-à-vis de la réaction d'eau à gaz qui est une réaction par laquelle l'eau, produit primaire de la réaction Fischer-Tropsch, est désoxygénée par le monoxyde de carbone pour donner l'hydrogène et le gaz carbonique. La conclusion que l'on peut en tirer de cette constatation est que le CL-13 serait facilement applicable à la transformation de gaz de synthèse très pauvre en hydrogène qui coûte très cher. De plus,

la magnétite nickelifère pourrait fort bien être utilisée comme un catalyseur dédié pour la réaction d'eau à gaz qui est thermodynamiquement favorisée à basses températures et qui n'est pas influencée par la pression. Comparée à d'autres catalyseurs dits de basses températures qui sont à base de cuivre et de zinc dans la plupart des cas, la magnétite nickelifère a l'avantage d'être moins susceptible à l'empoissonnement par le soufre. Les catalyseurs à base de cuivre requièrent un gaz de synthèse brut dont la teneur en soufre ne devrait pas dépasser 1 ppm, d'où les coûts énormes pour la purification du gaz de synthèse précédent la réaction de l'eau à gaz pour ajuster le rapport H_2:CO.

Nous sommes portés à croire que la magnétite nickelifère serait un excellent catalyseur pour la synthèse Kölbel-Engelhardt étant donné qu'elle possède une activité modérée vis-à-vis de la réaction d'eau à gaz.

Compte tenu de ce qui précède, il s'avère nécessaire d'employer un gaz de synthèse ayant un rapport H_2:CO voisin de 1 dans le but de maximiser la production des hydrocarbures liquides surtout de la fraction dont les points d'ébullition se situent dans l'intervalle de distillation du carburant diesel.

5.4.3 Effet de la vitesse spatiale volumique horaire

Rien de surprenant à signaler au sujet de l'effet de la vitesse sur le taux de conversion et la sélectivité. Lorsque la vitesse spatiale est haussée, on note une chute non-négligeable dans la sélectivité vis-à-vis des hydrocarbures liquides au profit des hydrocarbures gazeux.

Aucun effet significatif n'a été observé sur la composition de la phase organique liquide quant à ses teneurs en naphtène et aromatiques. A vitesse spatiale très élevée, le taux de conversion du gaz de synthèse devrait chuter lorsque le régime stationnaire est atteint. En pratique, la vitesse employée est reliée à l'activité catalytique, à la thermicité de la réaction et à la configuration du réacteur.

5.4.4 Étude comparative des propriétés catalytiques du CL-13 et CL-13MC

La magnétite, F_3O_4, qui peut prendre la forme de cristaux cubiques noirs ou de poudre au teint rouge/noir existe naturellement ou peut être produite à l'échelle industrielle en chauffant l'oxyde ferrique, Fe_2O_3, à une température supérieure à 1400°C. Elle renferme le fer II et III et elle possède la structure de spinelle inversée. Les ions de fer II se retrouvent en coordination octaédrique tandis que ceux du fer III se retrouvent à parties égales de coordinations octaédriques et tétraédriques. La magnétite est utilisée dans la formulations de plusieurs catalyseurs industriels (33).

Selon les résultats obtenus, il semble que le catalyseur CL-13MC à base de magnétite de commerce soit plus actif que celui à base de la magnétite nickelifère naturelle aussi bien dans la synthèse Fischer-Tropsch que dans la réaction de l'eau à gaz. Plusieurs explications possibles ont été avancées pour expliquer ce large écart dans leurs activités respectives et parmi lesquelles la plus importante serait la réduction de l'aire de contact

effective par le recouvrement des particules de la magnétite nickelifère par les impuretés inhérentes dans celle-ci comme les fibres, l'oxyde de magnésium, la silice (quartz) etc. Mais l'avantage que la magnétite nickelifère a sur la magnétite de commerce, au niveau de la synthèse Fischer-Tropsch, provient du fait que son activité en regard de la réaction de l'eau à gaz n'est ni trop élevée ni trop basse comparativement à celle de la magnétite de commerce; de sorte que la perte en carbone est beaucoup moins importante que celle qu'occasionnerait l'emploi de la magnétite de commerce. Cette activité modérée vis-à-vis cette réaction serait attribuable à la présence du nickel dans la magnétite naturelle dont la fonction serait plutôt dirigée vers l'adsorption dissociative du CO de sorte qu'il y a moins de CO disponible pour la réaction de l'eau à gaz. Le caractère moins oléfinique des hydrocarbures produits à partir de la magnétite nickelifère confère un avantage à celle-ci surtout lorsque le produit désiré est le diesel et la formation de gommes devient un problème.

Bien qu'il existe des différences entre les deux catalyseurs, nous demeurons convaincus qu'ils peuvent être appliqués non seulement à la synthèse Fischer-Tropsch employant un gaz de synthèse très riche en CO (H_2:CO moins que 1) mais aussi à la réaction Kolbel-Engelhardt et à l'enlèvement des traces de CO dans la purification de l'hydrogène. Rappellons que la réaction Kelbert-Engelhardt implique la conversion catalytique du CO et H_2O (vapeur) en hydrocarbures gazeux et liquides et dans laquelle l'eau agit comme l'unique source d'hydrogène.

Nous sommes d'avis que l'activité du CL-13 pourrait être accrue de façon significative en purifiant davantage la magnétite nickelifère par un traitement à l'ultrason, dans un premier temps pour déloger les impuretés de la surface des particules et dans un deuxième temps par un traitement rapide à l'acide fort à un température voisine de 100°C.

5.4.5 Effet de préoxydation

L'oxydation de la magnétite nickelifère dans un courant d'oxygène à 400°C a conduit à une élévation ultra-rapide de la température qui a dépassé les 500°C. Cette hausse serait sans aucun doute due à la température exothermicité de la réaction. Les résultats de l'essai no 9 semblent indiquer que le prétraitement à l'oxygène du CL-13 ne fait que diminuer le taux de conversion du gaz de synthèse. Cette chute très appréciable dans le taux de conversion serait due à la présence de l'oxyde ferrique sur la surface du catalyseur due à la présence de l'oxyde ferrique sur la surface du catalyseur produit par l'oxydation de la magnétite. Or, on sait que l'oxyde ferrique n'est actif dans la synthèse Fischer-Tropsch que dans la mesure où il est réduit par le gaz de synthèse en magnétite et fer ou simplement carburé. Donc, nous pouvons poser l'hypothèse que le recouvrement partiel ou total de la magnétite par l'oxyde ferrique ne fait qu'inhiber la synthèse Fischer-Tropsch.

Lorsque le catalyseur oxydé est traité à haute température dans un courant d'hydrogène, son activité accuse une hausse remarquable. Ceci serait attribuable à la réduction facile de l'oxyde ferrique de surface par l'hydrogène soit en magnétite, soit en fer élémentaire. Comme nous l'avons déjà mentionné, la préoxydation du fer métallique a pour effet de faciliter la réduction sybséquente du catalyseur par l'hydrogène. Rappellons que l'analyse radiocristallographique du catalyseur usagé a clairement démontré que celui-ci était constitué par la magnétite présente en phase majeure et par le fer constituant la phase secondaire. De ce fait, nous sommes d'avis que la magnétite joue un rôle principal dans la synthèse Fischer-Tropsch mais que sa préoxydation dans un courant d'oxygène à haute température semble abaissser son activité catalytique en regard de la réaction Fischer-Tropsch.

5.5 Comparaison des résultats

Compte tenu des différentes conditions de travail employées, nous présentons sans commentaire et seulement à titre d'information au Tableau XXII, les résultats de plusieurs études réalisées sur des catalyseurs à base de fer relativement à la conversion du gaz de synthèse en hydrocarbures. Ce tableau nous permettra de comparer sur une base approximative les performances de nos catalyseurs avec celles des autres catalyseurs. Rappelons que dans le procédé industriel de SASOL II, le méthane produit suivant la réaction Fischer-Tropsch est soumis en continu à un reformage pour produire davantage

du gaz de synthèse de sorte que la teneur en méthane dans les hydrocarbures gazeux est relativement très basse, soit 4,37% poids. Il est évident que le recyclage de gaz non-converti est pratiqué dans ce procédé dont le développement et l'amélioration ont pris des dizaines d'années.

TABLEAU XXII

Synthèse Fischer-Tropsch sur divers catalyseurs au fer (supporté et non-supporté)

RÉFÉRENCES / CATALYSEURS	35 CL-13	35 CL-13	36 ZKQ-IB(CoLa)	37 Fer fondu	38 SASOL II(Fe)	39 Fer-UCC-103	40 3%Fe/ZSM-5	41 5%Fe/ZSM-5	42 16%Fe/ZSM-5	43 5%Fe/Silicate	44 16,7%Fe/ZSM-5
T, °C	300	275	300	268	320-340	280	427	400	300	326	302
P, kPa	1020	1020	1020	707	ca 2200	2040	3538	1900	1380	2060	ca 1300
H_2/CO	0,98	1,00	1,05	1,0	ca 2,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Vitesse spatiale volumique, h^{-1}	300	264	341	91	—	—	30 s	1200	1000	1000	1(WHSV)
Durée, h	279	333	336	96	production industrielle	—	—	—	—	—	—
% poids conversion CO	90,98	52,8	60,98	contraction	—	56,1	19,7	61,09	54,0	72,0	93,0
% poids conversion H_2	73,94	57,2	56,49	65%	—	($CO+H_2$)	12,0	58,0	62,0	—	688
Distribution de produits, %pds											
CO	8,43	44,00	36,28	—	1,82	—	—	—	—	—	6,5
H_2	1,71	2,88	3,05	—	1,18	—	—	—	—	—	2,5
CO_2	65,22	22,00	36,66	—	17,12	—	—	66,5	52,0	—	58,0
H_2O	2,47	7,99	6,39	—	44,19	—	—	5,3	17,3	—	8,1
Hydrocarbures totaux	21,6	11,62	14,18	—	33,42	—	8,1	28,2	30,7	—	25,0
Oxygénés	1,0	1,0	—	1,51	—	—	—	—	—	—	
Sélectivité (%)											
C_1	31,44	24,79	19,55	18,7	4,37	28,9	33,4	41,5	—	34,2	17,6
C_2	15,94	14,00	9,08	10,3	10,44	37,5	47,5	38,6	—	31,4	6,4
C_3	18,85	19,74	15,30	25,4	14,66	(C_2 à C_4)	(C_2 à C_4)	(C_2 à C_4)	—	(C_2 à C_4)	4,5
C_4	12,39	15,05	13,45	(C +C)	12,27	—	—	—	—	—	9,1
C_5	20,98	26,43	42,62	44,6	58,10	33,6	19,1	19,9	—	34,2	62,5
$C_1 - C_4)/C_5+$	3,77	3,89	1,35	1,24	0,72	1,98	4,2	4,03	1,86	1,92	0,6

5.6 Recommandations

A la lumière des résultats obtenus au cours de ce projet et des conclusions qui en découlent, nous recommandons la poursuite des travaux au niveau de:

- le mode d'obtention du concentré magnétique à partir des résidus d'amiante en vue d'en améliorer substantiellement la pureté et le rendement. La teneur cible en fer dans le concentré magnétique concentré devra être au moins 60%;

- la préactivation du catalyseur dans le but d'améliorer davantage son activité surtout à basses températures comprises entre 250°C et 275°C auxquelles la production de diesel est favorisée aux dépens de celle de l'essence;

- l'application des techniques instrumentales pour étudier la dispersion et/ou l'occlusion du nickel et chrome dans la magnétite nickelifère naturelle. Nous savons d'ores et déjà que le nickel semble avoir un effet modérateur sur l'activité de la magnétite envers la réaction d'eau à gaz. Son rôle principal serait au niveau de la dissociation adsorptive du CO. La synthèse de la magnétite dans laquelle le nickel et le chrome sont bien dispersés est difficile, d'où réside l'avantage de la magnétite nickelifère dans laquelle osons-nous penser le nickel est bien dispersé;

. l'utilisation du concentré magnétique à pureté élevée dans la formulation de catalyseurs à haute spécificité renfermant une zéolithe synthétique de type ZSM-5 pour la conversion du gaz de synthèse en essence et/ou en diesel de bonne qualité. Il est à noter que la simple présence de ce type de zéolithe semble avoir un effet remarquable quant à sa haute sélectivité vis-à-vis de l'essence ou du diesel. A titre d'exemple, en sa présence, la réaction et limitée à toute fin pratique à C_{20} et la majeure partie des saturés paraffiniques linéaires sont en C_{10} à C_{17}. Pour maximiser la production du diesel, il s'avère très important que les sites acides de la zéolithe soit neutralisés. Compte tenu de l'activité élevée de la magnétite nickelifère envers la réaction d'eau à gaz, le catalyseur composite bi-fonctionnel constitué par celle-ci et la zéolithe pourra être utilisée avec des gaz de synthèse pauvres en hydrogène. Rappelons que la magnétite résiste beaucoup mieux à l'empoisonnement par le soufre que d'autres catalyseurs à base de nickel, cobalt ou du cuivre.

Le concentré magnétique pourrait trouver un débouché industriel en tant que catalyseur dédié pour la réaction d'eau à gaz et pour la purification de l'hydrogène.

Finalement, il nous importe de noter que la séparation de la magnétite nickelifère des résidus d'amiante et ses applications en catalyse devraient être considérés non seulement dans un contexte de rentabilité économique d'exploitation totale des résidus d'amiante pour la production de magnésie et de magnétite nickelifère, mais aussi dans celui de l'assainissement de l'environnement.

6.0 BIBLIOGRAPHIE

1) H.E. Robson, U.S. Patent 3868315, 1975.

2) H.E. Robson, U.S. Patent 3804741, 1974.

3) H.E. Robson, U.S. Patent 3848018, 1974.

4) H.E. Robson, U.S. Patent 3865895, 1975.

5) W.H. Sawger, U.S. Patent 3838014, 1975.

6) R. Le Van Mao, P. Lévesque, B. Sjariel et P. Bird, Can. J.Chem. 63, 3464, 1975.

7) R. Le Van Mao, P. Lévesque, B. Sjariel et Do Thi Nguyen, Can. J. Chem. Eng., Vol. 64, June 1986.

8) R. Le Van Mao, FCAC, Rapport final, octobre 1986.

9) M. Nagamori, CRIQ, Rapport final MAT-79-083, janvier 1979.

10) D.S. Newsome, Catal. Rev.-Scie. Eng., 21(2) 275-318, 1980.

11) H.H. Storch, N. Golumbic and R.B. Anderson, The Fischer-Tropsch and Related Synthesis, Wiley, New York 1951.

12) H. Kölbel, Chem. Ing. Tech. 29, 505, 1957.

13) C.T. Campbell and D.W. Goodman, Surf. Sci., 123-413, 1985.

14) M.E. Dry, Catalysis (J.R. Anderson and M. Boudart, eds.), Springer Verlag, Vol. 1, p. 159, 1981.

15) M.A. Vannice, Catalysis (J.R. Anderson and M. Boudart, eds.), Springer Verlag, Vol. 3, p. 139, 1982.

16) V. Ponec, Catalysis (G.C. Bond and G. Webb eds.), Specialist Periodic Reports, Chem. Soc., Vol. 5, p. 48, London, 1982.

17) H. Kölbel and M. Ralek, Catal. Rev. Sci. Eng., 21(2), 225-274, 1980.

17) H. Kölbel and M. Ralek, Catal. Rev. Sci. Eng., 21(2), 225-274, 1980.

18) D.L. King, J.A. Cusumano, and R.L. Garten, Catal. Rev. Sci. Eng., 23, 233, 1981.

19) G. Gabra, M. Nagamori, J.J. Panneton, CIM, Vol. 75, no 838.

20) M. Nagamori, CRIQ, Rapport interne du projet 5-5067.

21) C. Barbeau: Cours intensif sur les techniques de détermination minéralogique de l'amiante, éditeur R.L. Ledoux, AMC, Québec, p. 221, 1979.

22) W.K. Hall, W.H. Tarn, and R.B. Anderson, J. Am. Chem. Soc. 72, 5436, 1950.

23) Ibid, J.Phys. Chem. 56, 688, 1952.

24) R.B. Anderson, The Fischer-Tropsch Synthesis, Academic Press Inc., pp. 82-83, 1984.

25) H.J. Krebs, H.P. Bonzel, W. Schwarting, G. Gafner, J. Catal. 72, 199, 1981.

26) B. Pommier, J.P. Reymond and S.J. Teichner, Studies in Surface Science and Catalysis (S. Kaliaguine and A. Mahay eds.), Elsevier, Vol. 19, pp. 471-479, 1984.

27) M.E. Dry, Catalysis: Science and Technologie (J.R. Anderson and M. Boudard eds.) Vol. 1, Chapter 4, Springer-Verlag, Berlin and New York, 1981.

28) Voir référence 26.

29) J.P. Manning and R.C. Reid,. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 16, 358, 1977.

30) R.B. Anderson, The Fischer-Tropsch Synthesis, Academic Press Inc., p. 153, 1984.

31) Ibid, idem p. 147.

32) L. Guczi, Catal. Rev. Sci. Eng. 23, 329, 1981.

33) Kirk and Othmer, Encyclopaedia of Chemical Technology, Vol. 13, pp. 775-778.

34) Ibid, idem 24.

35) Présent rapport.

36) CRIQ, Final Report "Conversion of Synthesis gas to distillate over ZKQ-IB Zeolite", 1988.

37) H. Storch, N. Golumbic and R.B. Anderson, The Fischer-Tropsch and Related Synthesis, John Wiley Sons Pub., p. 237, 1951.

38) J.M. Holmes, D.G. Hemming, M. Teper, The Cost of Liquid Fuels from Coal, Part II: Fisches-Tropsch Liquids, Economic Assessment Service, IEA Coal Research, London, Report E3/81/2, 1983.

39) "Liquid Hydrocarbon Fuels from Syngas", Rapport d'étape DE-AC-22-81PC40077 par Union Carbide Corporation.

40) C.D. Chang et al., U.S. Patent 4086262.

41) S. Kaliaguine, Rapport final: CANMET 23440-4-9144, p. 159, avril 1986.

42) J.M. Stencel et al., Colloids and Surfaces, 4, p. 331, 1982.

43) C.B. Murchison, Canadian Patent 1159474, 1983.

44) S.A. Butter et al., U.S. Patent 4298695.